



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Faculté des sciences exactes et de l'informatique

Département de chimie

Thèse

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie

Présentée par:

DJillali Karim

Thème

Etude *ab-initio* des propriétés physico-chimiques
de l'oxyde de Zinc dopé : C, Si, Ge et Sn

Soutenue publiquement le 27/05/ 2021

Devant le jury

Président	A. BELOUATEK	Prof.	Université de Mostaganem
Examineur	A. BENDRAOUA	Prof.	USTOran-MB
Examineur	M. HADJEL	Prof.	USTOran-MB
Examineur	H. ABBASSA	M.C.A	Université de Mostaganem
Encadreur	M. MANA	M.C.A	Université de Mostaganem

Année Universitaire: 2020/2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie-Physique (LGP) de l'université Ibn Khaldoun, Tiaret. Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur MANA, Maître de conférences 'A' à l'université de Mostaganem. Tous mes sincères remerciements pour ses orientations et son aide tout au long de ces sept années de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Mr BELOUATEK Professeur à l'université de Mostaganem de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Messieurs BENDRAOUA, Professeur à l'université d'Oran (USTO-MB), HADJEL, Professeur à l'université d'Oran (USTO-MB), ABBASSA, maître de conférences A à l'université de Mostaganem, pour avoir participé au jury de cette thèse mais aussi pour leur expertise de mon manuscrit.

Je voudrais associer à ces remerciements, Pr BENDERDOUCHE, vice-recteur de la post-graduation de l'université de Mostaganem, pour son aide et sa participation dans la correction de l'article rattaché à cette thèse, le chef et les membres du département de chimie-Faculté des sciences exactes et de l'informatique, ainsi toutes les personnes qui m'ont soutenu et aidé durant toutes ces longues années de ce travail.

En fin, je remercie ma famille et tout particulièrement mes parents, ma femme, mon fils « Karim Mustapha », mes frères et sœur, qui m'ont toujours soutenu.



يقدم هذا العمل كدراسة نظرية لخصائص ZnO النقي و المختلط بعنصر واحد من عناصر المجموعة IVA من الجدول الدوري بمعدل 6.25% (C و Si و Ge و Sn) والمختلط بعنصرين اثنين Sn + C و Sn + F. يعتمد الحساب على نظرية الكثافة الوظيفية مع استخدام تقريب " (mBJ) Beckee-Johnson Tran-Blaha" المدمج في برنامج Wien 2k. يتيح لنا هذا البرنامج تحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمواد المعنية. وقد تم تحديد الخصائص الكهروحرارية والديناميكية الحرارية على التوالي بواسطة برنامجي Gibbs2 و Boltztrap2 المدمجين في دورهما في برنامج Wien2k. من خلال هذه الدراسة، وجدنا أن المادة C: ZnO تتمتع بشفافية وموصلية كهربائية أعلى من Si: ZnO و Ge: ZnO و Sn: ZnO. بالإضافة إلى ذلك، يعمل مزج ZnO مع العنصرين Sn + F على تحسين الخصائص الكهروحرارية. أخيرًا، أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن ZnO المختلط بواسطة Sn + F مادة واعدة في مجالات الإلكترونيات الشفافة والكهرباء الحرارية. يستحق هذا العمل أن يستمر من خلال دمج هذه المادة كعامل مساعد في مجال التحلل الضوئي للملوثات العضوية.

الكلمات الرئيسية: DFT, mBJ, ZnO, الخصائص الديناميكية الحرارية، الخصائص الكهروحرارية

Résumé

Ce travail se présente comme une étude théorique des propriétés de ZnO pur, dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn appartenant groupe IVA (tableau périodique) à un taux de 6,25 % et codopé par Sn+C et Sn+F. Le calcul est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité avec l'approximation " Tran-Blaha modified Beckee-Johnson exchange potential " (mBJ) intégrée au code Wien 2k. Ce logiciel, nous permet de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux en question. Notons aussi que les propriétés thermoélectriques et thermodynamiques ont été déterminées respectivement par les logiciels Gibbs2 et Boltztrap2 intégrés à leurs tours au code Wien2k.

A travers cette étude, nous avons constaté que le matériau C: ZnO présente une transparence et une conductivité électrique plus élevée que Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO. En plus le codopage avec les deux éléments Sn et F fait améliorer d'avantage les propriétés thermoélectriques.

Finalemnt les résultats obtenus, prouvent que ZnO codopé par Sn+F est matériau prometteur dans les domaines de l'électronique transparente et la thermoélectricité. Ce travail mérite d'être continué en intégrant ce matériau autant que catalyseur dans le domaine de la photodégradation des polluants de nature organique.

Mots clé : DFT, mBJ, ZnO, propriétés thermodynamiques, propriétés thermoélectriques,

Summary

This work is presented as a theoretical study of the properties of pure ZnO, doped by the elements C, Si, Ge and Sn belonging to group IVA (periodic table) with rate of 6.25% and Co-doped by Sn + C and Sn + F. The calculation is based on density functional theory with the " Tran-Blaha modified Beckee-Johnson exchange potential " (mBJ) approximation embedded in the Wien 2k code. This software allows us to determine the structural, electronic and optical properties of the materials. Note also that the thermoelectric and thermodynamic properties were determined respectively by the Gibbs2 and Boltztrap2 software integrated also into the Wien2k code.

Through this study, we found that the material C: ZnO has a transparency and a higher electrical conductivity than Si: ZnO, Ge: ZnO and Sn: ZnO. In addition, co-doping with the two elements Sn and F further improves the thermoelectric properties.

Finally, the results obtained prove that ZnO Co-doped by Sn + F is a promising material in the fields of transparent electronics and thermoelectricity. This work deserves to be continued by integrating this material as a catalyst in the field of the photodegradation of organic pollutants.

Keywords : DFT, Mbj, ZnO, thermodynamic properties, thermoelectric properties,

SOMMAIRE

Remerciement	i
Résumé	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	vi
Liste des Tableaux	viii
Introduction	1

CHAPITRE I Aperçu bibliographique sur ZnO

I.1. Introduction	7
I.2. Propriétés structurales et cristallographiques	7
I.3. Propriétés physiques	10
I.3.1. Propriétés électriques	10
I.3.2. Propriétés optiques	11
I.3.3. Propriétés thermiques	13
I.3.3.1. Coefficients de dilatation thermique.....	13
I.3.3.2. Conductivité thermique	14
I.3.3.3. Chaleur spécifique	15
I.4. Dopage de l'oxyde de zinc	16
I.4.1 Dopage de type n	17
I.4.2. Dopage de type p	17
I.5. Applications de l'oxyde de zinc	18
I.5.1. Capteurs de gaz.....	19
I.5.2. Diodes électroluminescentes et les lasers.....	20
I.5.3. Sondes et nano-résonateurs	20
I.5.4. Photodétecteurs et cellules solaires.....	21
Références bibliographiques	22

CHAPITRE II Méthodes de calcul

II.1 Introduction	27
II.2 Equation de Schrödinger	27
II.3 Approximations relatives à la résolution de l'équation de Schrödinger	28
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	28
II.3.2 Approximation de Hartree.....	30

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock.....	30
II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	32
II.4.1 Densité électronique.....	32
II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn.....	33
II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn.....	33
II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn.....	34
II.4.3 Equations de Kohn et Sham	35
II. 5 Traitement d'échange-corrélation	37
II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximatio.....	37
II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation.....	38
II.5.3 Approximations LDA et GGA avec polarisation du spin	39
II.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	39
II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	41
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	41
II.6.2 Principe de la méthode LAPW	43
II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW.....	44
II.7 Code Wien 2K	45
II.8 BoltzTraP2.....	47
II.8.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport.....	47
II.8.2. Coefficients de transport.....	48
II.9 Gibbs2	50
II.9.1 L'approximation quasi-harmonique (AQH)	51
II.9.2 Modèle de Debye-Slater.....	54
Références bibliographiques.....	56

CHAPITRE III Dopage du ZnO par les éléments C, Si, Ge et Sn

III.1. Introduction	60
III.2. Méthodes de calcul.....	61
III.3. Résultats et discussions.....	62
III.3.1. Paramètres structuraux.....	62
III.3.2. Structure de bande	66
III.3.3. Densité d'état.....	68
III.3.4. Propriétés optiques.....	70
III.3.5. Propriétés thermoélectriques.....	73

III.3.5. Propriétés thermodynamiques.....	75
Références bibliographiques.....	81

CHAPITRE IV Co-dopage du ZnO par (Sn, F) et (Sn, C)

IV.1. Introduction	84
IV.2. Résultats et discussions.....	84
IV.2.1. Propriétés structurales.....	84
IV.2.2. Structure de bande	86
IV.2.3. Densité d'état.....	88
IV.2.4. Propriétés Optiques.....	89
IV.2.5. Propriétés thermoélectriques.....	91
IV.2.6 Propriétés thermodynamiques	92
Références bibliographiques.....	96
Conclusion générale	98

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<i>I.1</i>	Différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires	7
<i>I.2</i>	Plans cristallographiques du ZnO	8
<i>I.3</i>	Structure de bande du ZnO	11
<i>I.4</i>	Spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de HeCd)	12
<i>I.5</i>	Coefficient de dilatation thermique α_{th} du ZnO en fonction de la température	13
<i>I.6</i>	Paramètres de maille du ZnO wurtzite en fonction de la température	14
<i>I.7</i>	Conductivité thermique de ZnO en fonction de la température	14
<i>I.8</i>	Chaleur spécifique de ZnO pur et impur mesurées entre 1.7 et 25 K	15
<i>I.9</i>	Types de défauts susceptibles dans le ZnO.	16
<i>II.1</i>	Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.	37
<i>II.2</i>	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région	42
<i>II.3</i>	Organigramme du code WIEN2K	46
<i>III.1</i>	Structure cristallographique de la cellule primitive de ZnO	61
<i>III.2</i>	Structure cristallographique de la supercellule $2 \times 2 \times 2$ de ZnO	61
<i>III.3</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases cristallographiques de l'oxyde de zinc Zinc blende (ZnO-ZB), Rock salt(ZnO-RS) et wurtzite(ZnO-WZ)	63
<i>III.4</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dopé par (a) C, (b) Si,(c) Ge et (d) Sn	64
<i>III.5</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) pour les composés (a) ZnO pur et dopé par (b) C, (c) Si, (d) Ge et (e) Sn.	65
<i>III.6</i>	Structure de bande calculée des composés (a) ZnO pur et dopé par (b) C, (c) Si, (d) Ge et (e) Sn en utilisant la méthode TB-mBJ.	67
<i>III.7</i>	Densité d'état des composés de ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn	69
<i>III.8</i>	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés ZnO pur et dopé par C,Si, Ge et Sn en fonction de l'énergie des photons.	70
<i>III.9</i>	Variation du coefficient d'absorption des composés ZnO pur et dopé par C, Si, Ge et Sn en fonction de la longueur d'onde.	70
<i>III.10</i>	Bande interdite optique des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.	72
<i>III.11</i>	Variation de la réflectivité (R)en fonction de la longueur d'onde des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.	72
<i>III.12</i>	Variation de l'indice de réfraction (η) en fonction de la longueur d'onde des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.	73
<i>III.13</i>	Variation de (a) Coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) figure de mérite en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn	74

III.14	Variation du module de compressibilité en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn	76
III.15	Variation de la Température de Debye en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn	77
III.16	Variation de la capacité calorifique isobare en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.	78
III.17	Variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.	79
III.18	Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.	80
IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO Co-dopé par (a) Sn+C et (b) Sn+F	85
IV.2	Variation d'énergie totale en fonction du rapport c/a (%) de ZnO Co-dopé par (a) Sn+C et (b) Sn+F	85
IV.3	Structures de bandes des composés (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO en utilisant la méthode TBmBJ	87
IV.4	Densité d'état calculée de (a) ZnO, (b) Sn:C:ZnO, (c) Sn: F: ZnO	
IV.5	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés ZnO, Sn:C:ZnO et Sn :F :ZnO en fonction de l'énergie des photons.	90
IV.6	Coefficients d'absorption des composés ZnO, Sn+C: ZnO, et Sn+F: ZnO	90
IV.7	Bande interdite optique des composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO	90
IV.8	Réflectivité des composés ZnO pur, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO	90
IV.9	Variation du(a) Coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) figure de mérite en fonction de la température des composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO	91
IV.10	Variation des modules de compressibilité en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c)	93
IV.11	Variation des températures de Debye en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F:ZnO.	93
IV.12	Variation des capacités thermiques isobariques en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F:ZnO.	94
IV.13	Variation des coefficients de dilatation thermiques en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO.	94
IV.14	Variation des coefficients de Gruneisen en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (d) Sn+F:ZnO.	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<i>I.1</i>	Paramètres de maille et paramètre interne (u) du ZnO	9
<i>III.1</i>	Paramètres du réseau calculés et expérimentales (a, c), paramètre interne (u), le module de compressibilité (B) et le premier dérivé de module de compressibilité (B') de ZnO, C :ZnO, Si : ZnO, Ge : ZnO et Sn : ZnO	65
<i>III.2</i>	Energie de gap, type de gap et le type de conductivité de ZnO, C : ZnO, Si : ZnO, Ge :ZnO et Sn : ZnO.	68
<i>IV.1</i>	Paramètres de maille a et c, paramètre interne u, le première dérivé de module de compressibilité (B') du réseau des composés ZnO, Sn+C:ZnO et Sn+F: ZnO.	86
<i>IV.2</i>	Energie de gap, type de gap et le type de conductivité de ZnO, Sn+C:ZnO et Sn+F : ZnO	87

Introduction

En opto-électronique, la communauté scientifique s'est intéressée aux potentialités offertes par les oxydes transparents conducteurs. Ces matériaux attirent beaucoup d'attention en vue de leurs applications dans divers dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans plats, les dispositifs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes et les guides d'ondes [1–4]. Les oxydes In_2O_3 dopés au Sn les plus couramment utilisés en tant qu'oxydes transparents conducteurs reviennent très chers. Par ailleurs, les industriels cherchent toujours à réduire les coûts de fabrication de leurs produits et se doivent d'être attentifs à leur impact sur l'environnement. Cependant ZnO est apparu comme un sérieux concurrent du fait de sa plus faible toxicité et de son faible coût. L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur de type n qui trouve déjà, à ce jour, de multiples applications dans l'industrie pour ses propriétés pigmentaires, photo-catalytiques, piézo-électriques, antibactériennes et de varistance. ZnO présente également la propriété remarquable d'émettre de façon intense dans le proche ultraviolet (UV) à température ambiante. Ce matériau a donc un attrait particulier pour des dispositifs tels que les diodes électroluminescentes et les diodes laser émettant dans l'UV. Néanmoins, ces propriétés de luminescence, bien que très prometteuses, ne sont pas ou peu exploitées actuellement. La cause en est l'absence d'un oxyde de zinc semi-conducteur de type p (p-ZnO) nécessaire à la fabrication d'homojonctions *p-n* transparentes. D'autre part, son dopage avec différents éléments donneurs tels que Al, Sn, B and F est un moyen de lui améliorer encore ses propriétés électroniques et optiques [5–8]. En particulier, l'étain était choisi comme un élément de dopage en vue d'augmenter la conductivité électrique du ZnO. En effet, au cours du dopage, les sites Zn^{2+} sont substitués par Sn^{4+} , il en résulte deux charges négatives capables d'améliorer cette conductivité électrique. Kani et al. [9] ont indiqué que l'intégration du Sn en tant qu'un élément accepteur dans ZnO, lui donne aussi la possibilité d'être un matériau de type p.

Bien que la conductivité puisse être améliorée en augmentant la concentration en porteurs de charges, mais la transmittance optique reste toujours sans effet.

Par conséquent, la meilleure stratégie d'obtention un matériau à base de ZnO et à haute performance photoélectrique est d'améliorer la mobilité plutôt que la concentration des porteurs. Ainsi, des études

théoriques ont montré que la substitution de O par un dopant anionique F réduit la diffusion des porteurs libres dans la bande de conduction, ce qui améliore à la fois la mobilité des porteurs et améliore la transmittance lumineuse [10]. D'un autre côté, une autre raison intéressante pour le choix de F est qu'il s'agit d'un matériau à faible coût par rapport aux sels d'indium qui sont plus chers et plus dangereux. Dans ce contexte, deux stratégies ont été envisagées dans cette étude. La première, consiste à étudier les effets du dopant Sn ainsi que les autres éléments C, Si, Ge situés dans la même colonne sur les différentes propriétés du ZnO. Cette étude comparative, nous permet de prouver à quel degré le Sn est un bon dopant. La seconde stratégie, est de chercher lequel des deux co-dopages du ZnO est meilleur, est ce Sn-F ou Sn-C. Dans un autre sens, étudier, l'effet des substitutions du Zn par Sn et l'oxygène par les deux éléments soit C et F. Ce travail a été envisagé de la manière suivante : Une première partie, se présente comme une étude théorique de ZnO pur, dopé et co-dopé par les éléments cités précédemment. Le calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité et intégré au code Wien 2k, nous permet de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux en question. Notons aussi que les propriétés thermoélectriques et thermodynamiques ont été déterminées respectivement par les logiciels Gibbs2 et Boltztrap2 intégrés à leurs tours au code Wien2k. Notre travail, malheureusement n'a pas été complétée par une étude expérimentale, vu la conjoncture actuelle, où les laboratoires ont fermé leurs portes. Dans cette partie, on a pensé à synthétiser ces différents matériaux en vue de leur utilisation autant que catalyseurs dans le domaine de la photodégradation des polluants de nature organique. Le présent manuscrit comporte donc quatre chapitres. Le premier chapitre présente un aperçu bibliographique sur ZnO: sa structure, ses propriétés électriques et optiques, notamment l'absorption, les propriétés thermiques sur lesquels se base notre approche.

Une section a été consacrée aussi aux dopages de type n et type p et leurs différentes applications. Dans le deuxième chapitre, nous définissons les concepts de base de la DFT ainsi que ses différentes approximations en particulier l'approximation LDA, GGA et mBJ. Par ailleurs, un aperçu sur le code Wien2k à base d'ondes planes augmentées linéarisées a été présenté.

A la fin de ce chapitre, deux logiciels Boltzrap2 et Gibbs2 ont été exposés, pour calculer respectivement les paramètres thermoélectriques et thermodynamiques. Le troisième chapitre fait l'objet de la première partie de nos résultats ; il constitue une étude complète et détaillée des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, thermodynamiques du ZnO dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn. Finalement, le quatrième chapitre expose la deuxième partie de nos résultats relatifs aux effets du co-dopage de ZnO par Sn-F sur les propriétés citées précédemment.

Références bibliographiques

- [1] D.S. Ginley, C. Bright, Transparent conducting oxides, *MRS Bull.* 25 (2000) 15–18.
- [2] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada. *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27–31.
- [3] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35–S44.
- [4] Z.L. Tseng, P.C. Kao, C.S. Yang, Y.D. Juang, S.Y. Chu, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 360–363.
- [5] K. Saravanakumar, K. Ravichandran, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 23 (2012) 1462-1469.
- [6] Jian-Hui Sun, Shu-Ying Dong, Jing-Lan Feng, Xiao-Jing Yin, Xiao-Chuan Zhao, *Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 145–150.
- [7] A. Favier, D. Munoz, S. Martin de Nicolas, P.J. Ribeyron, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 95 (2011) 1057–1061.
- [8] R.G. Hernandez, A.I. Martinez, C. Falcony, A.A. Lopez, M.I. Pech-Canul, H.M. Hdz-Garcia, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1493–1495.
- [9] K. Park, J.K. Seong, Y. Kwon, S. Nahm, W.-S. Cho, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 54–61.
- [10] A Slassi, Y Ziat, Z Zarhri, M Abdellaoui, A Fakhim Lamrani, *Phys. Scr.* 90 (2015) 0858

Chapitre I
Aperçu bibliographique sur ZnO

I.1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur ».

À partir de 1935 [1], l'intérêt porté à l'oxyde de zinc (ZnO) n'a cessé pas de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles de GaN [2,3], une large énergie de gap (~ 3.4 eV), une grande énergie de liaison excitonique (~ 60 meV) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux [4].

On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité. Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical.

Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO ; spécialement le type p; réalisé actuellement, ce qui a permis le développement de multiples dispositifs [5,6].

I.2. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure (I.1).

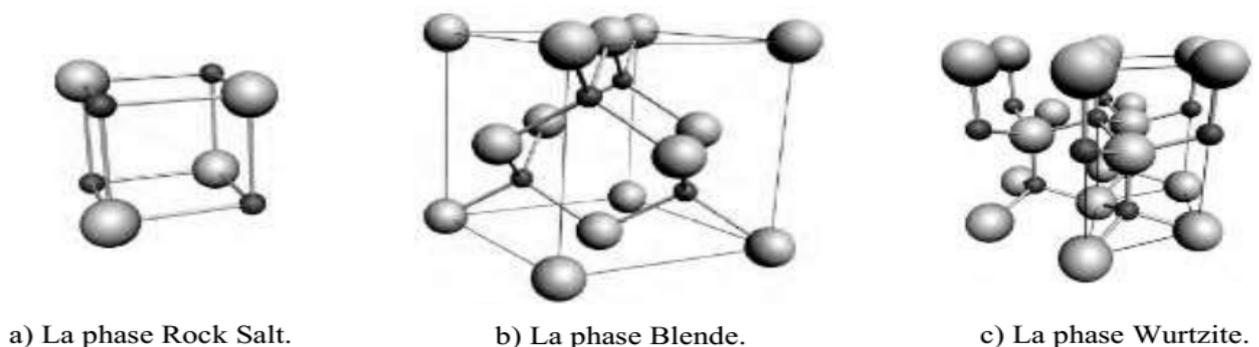


Figure I.1 : Différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires [4].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique ($\sim 10-15$ GPa) est appliquée sur la structure [7].

Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, les paramètres de maille a (étant le côté d'un losange constituant la base) et c (le côté parallèle à l'axe oz). Les atomes de zinc sont tétracoordonnés et la structure de l'oxyde de zinc peut être représentée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un est constitué d'ions Zn^{+2} , et l'autre O^{-2} .

Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par la translation parallèle à l'axe c de la maille, comme le montre la figure (I.2).

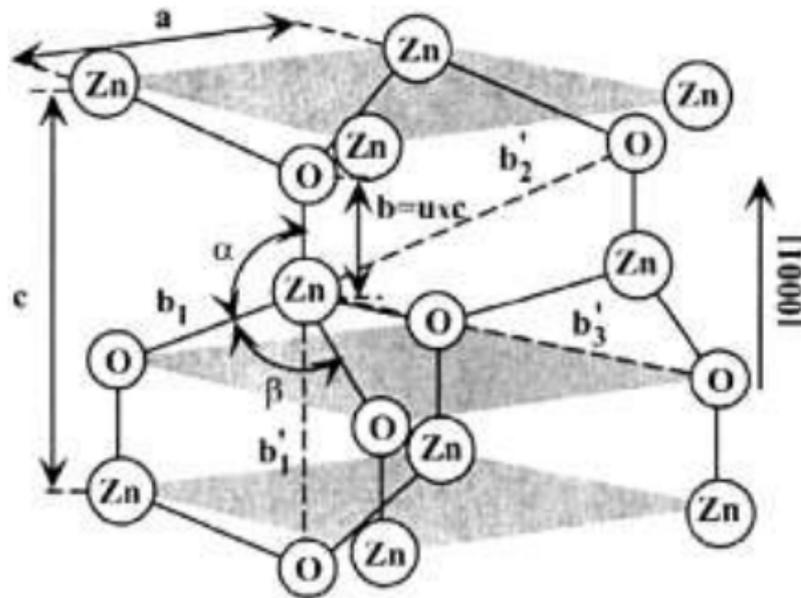


Figure I.2 : Plans cristallographiques du ZnO [8].

Le paramètre u est sans dimension, et définit la longueur du lien parallèle à l'axe (OZ).

Ce paramètre est lié aux paramètres de maille par la relation suivante [8]:

$$\mu = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{I. 1})$$

D'après cette relation, on remarque que si le rapport (c/a) augmente le paramètre u augmente. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{4}{3a^2}\right) (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I. 2})$$

La condition de stabilité de cette structure est :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I. 3})$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a:

$$\text{avec } \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \quad \text{et } 2R_a < a \quad (\text{I. 4})$$

Dans les coordonnées partielles d'une structure de wurtzite idéale : $u=3/8=0,375$.

α et β dans la figure ci-dessus représentent les angles de liaison et ils sont égales à $109,07^\circ$ dans un cristal wurtzite idéal. Chaque cellule d'unité inclut quatre atomes et chaque atome d'une catégorie (atome de groupe II) est entouré de quatre atomes d'une autre catégorie (groupe VI) ou vice versa, qui sont positionnés aux bords d'un tétraèdre. Dans un vrai cristal de ZnO, la structure de wurtzite ne suit pas la même disposition que celle d'une structure idéale, puisque le rapport (c/a) ou la valeur de u est différente. Cette différence est probablement due à la stabilité et à l'ionisé de la maille.

Il est connu que dans un cristal ZnO, les défauts ponctuels tels que les antisites de zinc, les espaces laissés par les atomes d'oxygènes et les défauts de profondeur tels que les dislocations augmentent les constantes de la maille, et restent moins importantes dans les couches hétéro-épitaxiales [9,10].

Tableau I.1: Paramètres de maille et paramètre interne (u) du ZnO .

Phases cristallographiques	a (\AA)	c (\AA)	c/a	u	Réf
Wurtzite	3,250	5,204	1,602	0,382	[11]
	3,250	5,207	1,602	0,382	[12]
	3,286	5,241	1,595	0,383	[13]
	3,250	5,207	1,602		[14]
	3,248	5,207	1,603	0,386	[15]
	3,250	5,206	1,602	0,383	[16]
	-	-	-	0,386	[17]
	-	-	-	0,383	[18]
Zinc Blende	4,47		-		[19]
	4,275				[20]
Rock Salt	4,225		-		[21]

Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO sont présentées dans le tableau (I.1).

Il est important de mentionner que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de $0,95\text{\AA}$ de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels par des dopages, comme les ions du Cobalt (Co^{+2}) [22,23], Manganèse (Mn^{+2}) [24,25], Terbium (Tb^{+3}) [26], et l'Indium (In^{+3}) [27].

Cela a permis d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc à l'état solide, en termes de conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [28].

3. Propriétés physiques

3.1. Propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisqu'à partir de celle-ci, on peut déduire d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses effectives des électrons et des trous. D'autre part, elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes [10].

Pour déterminer expérimentalement, la structure de bande, on fait appel aux techniques d'émission par UV ou rayon X, qui travaillent soit en réflexion ou en absorption. La spectroscopie de photoélectron ou de photoémission (PES) est employée pour mesurer l'énergie de liaison des électrons dans la matière, c'est-à-dire sonder les états occupés.

Le principe physique de la PES repose sur l'effet photoélectrique: l'échantillon est exposé à un faisceau lumineux UV dont les photons ionisent les atomes d'un solide, ou d'un gaz ou d'un liquide. L'énergie émise des photoélectrons est caractéristique de leur état initial dans la matière, et dépend également des états vibrationnels ou rotationnels. [8, 29, 30]. Dans le cas des solides, seuls les atomes de surface (moins de 1nm) peuvent être ionisés, il s'agit donc d'une technique limitée à l'étude des surfaces. On peut également accéder au vecteur d'onde des électrons avec la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES). La technique ARPES associée à l'excitation synchronisée du rayonnement a été reconnue comme étant un outil puissant qui permet la détermination expérimentale et électronique de la structure de bande. L'espace entre les bandes occupées et les bandes vides, représentent en réalité la différence d'énergie entre l'état plein et vide connu sous le nom de gap d'énergie. Ces états remplis s'appellent la bande de valence, et l'énergie au-dessus de la bande de valence habituellement nulle, est nommé la limite de la bande de valence. Les états vides supérieurs forment la bande de conduction, et le point le plus bas dans cette bande s'appelle la limite de la bande de conduction. Comme le montre la **figure (I.3)**, pour ZnO, la bande de valence et les limites de la bande de conduction apparaissent aux mêmes valeurs de k , c'est le cas d'un semi-conducteur à gap direct [31-33].

La figure ci-dessous montre six bandes de valence entre -6 eV et 0 eV. Ces six bandes de valences correspondent à l'orbitale 2p de l'oxygène, qui contribue à la structure de bande.

Srikant et Clarke [34] ont mesuré le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante, ils ont trouvé qu'il est égal à 3.3eV. Tandis qu'il a été démontré aussi qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à ~ 3.2 eV, donc le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est généralement compris entre 3.2 et 3.3 eV.

À une température ambiante, le spectre de la photoluminescence de ZnO se compose habituellement d'une bande d'émission dans le proche UV (375 nm) et d'une bande d'émission dans le vert (510 nm), bien qu'on puisse également observer une bande d'émission dans le jaune-orange (610 nm) dans certains cas.

La **figure I.4** montre les paires excitoniques accepteur-donneur (DAP) et la bande d'émission verte. Les phonons optiques longitudinaux avec les reproductions de phonon correspondants sont indiqués sur cette figure [36]. Dans le siècle dernier, l'intérêt consacré à l'émission verte du ZnO a permis de tracer de nouveaux horizons. A cause de cette émission verte, ZnO est considéré actuellement comme étant un matériau luminescent très sollicité industriellement, spécialement dans la fabrication des écrans d'affichage. Malheureusement, malgré beaucoup d'années de recherche sur ce matériau, les mécanismes de cette bande d'émission sont encore inconnus. L'émission de bande verte a été attribuée la première fois à un excès de zinc. Par la suite, presque tous les mécanismes proposés au sujet de cette émission étaient attribués aux défauts dans la maille de base [37].

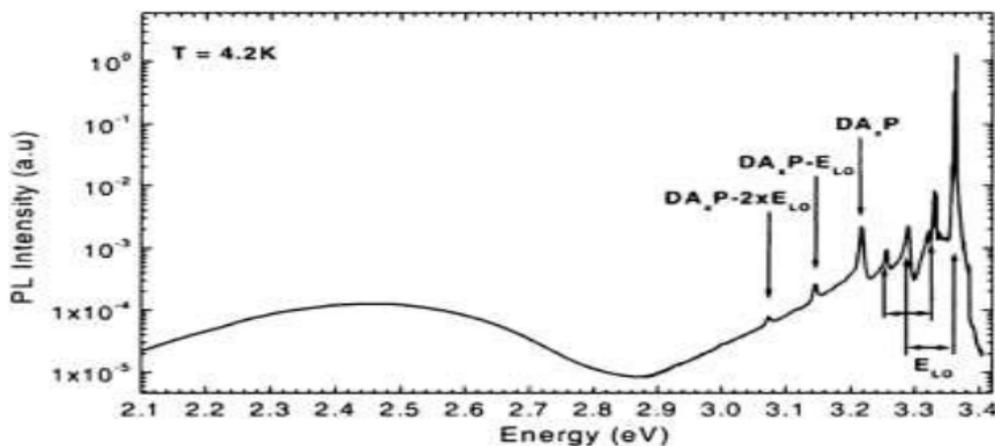


Figure I.4 : Le spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de HeCd)

Dans l'ordre de l'évolution dans le temps, les mécanismes proposés de la bande d'émission verte sont énumérés comme suite [37]:

- Les transitions relatives dues à l'excès de Zn (de Zn^+ à Zn^{+2}) ;
- L'espace vide laissé par l'oxygène (V_O) ;
- Le Zn interstitiel (Zn_i) et l'espace vide laissé par le Zn (V_{Zn}) ;
- L'ionisation singulière des vides d'oxygène (transition de V_O^+ à la BV) ;
- Les transitions à partir des pièges peu profonds vers les vides de l'oxygène double ionisé (V_O^{++})
- Les paires donneur-accepteur (de V_{O+} à V_{Zn})
- Les paires donneur-accepteur (de V_{O+} à V_{Zn}) ; L'indice de réfraction est une caractéristique optique d'un milieu dans lequel se propage la lumière.

Un autre paramètre optique important, est l'indice de réfraction considéré comme une caractéristique optique d'un milieu dans lequel se propage la lumière. Cette grandeur variable est liée aux propriétés optiques, cristallographiques, diélectriques ou encore à la stœchiométrie du matériau [38,39].

L'oxyde de zinc possède un indice de réfraction réel et constant à l'état massif (égal à 2) [40], complexe et variable (entre 1.70 et 2.20) en couche mince [41-42].

I.3.3. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont affectées principalement par la température, la stœchiométrie, la présence des défauts en profondeur et la concentration en porteur libre.

Dans cette section, les coefficients de dilatation, la conductivité thermique et la chaleur spécifique de ZnO wurtzite seront décrits.

a) Coefficients de dilatation thermique

On distingue deux coefficients de dilatation thermique ($\Delta a/a$) ou α_a pour celui de l'intérieur et ($\Delta c/c$) ou α_c pour celui de l'extérieur. La **figure (I.5)** montre l'influence de la température sur les coefficients de dilatation thermiques, mesurés parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

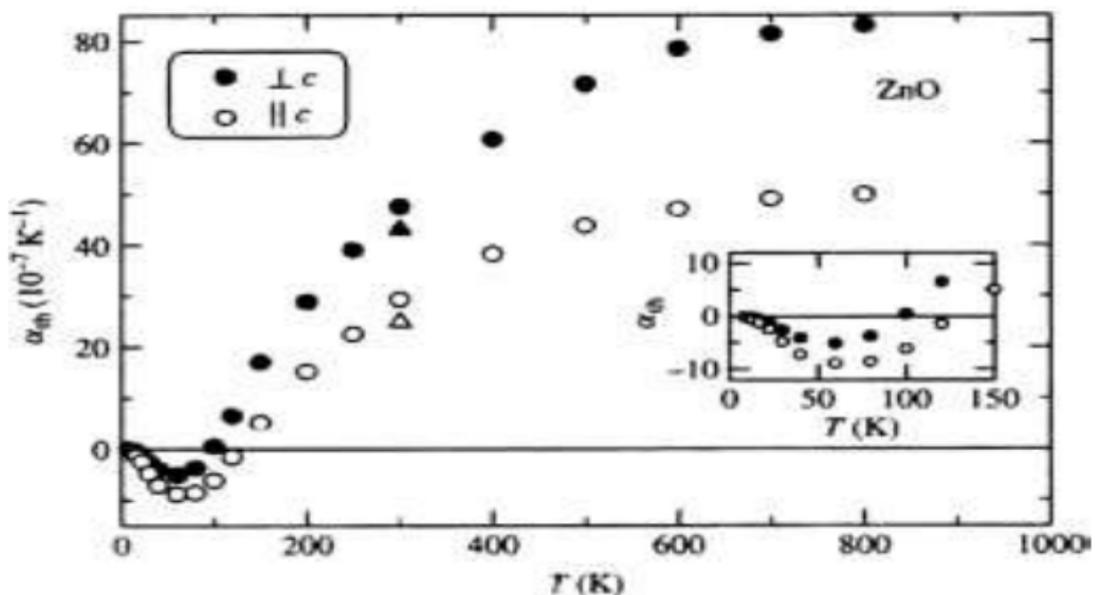


Figure I.5: Coefficient de dilatation thermique α_{th} du ZnO en fonction de la température [43].

La **figure (I.6)** illustre la dépendance des paramètres de maille du ZnO à la température, ils sont déterminés en utilisant la diffraction par rayon X.

Les paramètres de maille du ZnO ont été mesurés dans un intervalle de température entre 4.2 K et 299 K. Les polynômes du quatrième ordre adaptés suivant la méthode des moindres carrés ont permis d'observer le minimum du paramètre a_0 à la température 93 K. Le paramètre c_0 restait incertain, peut-être en raison du manque de précision et de l'incertitude de la mesure [44].

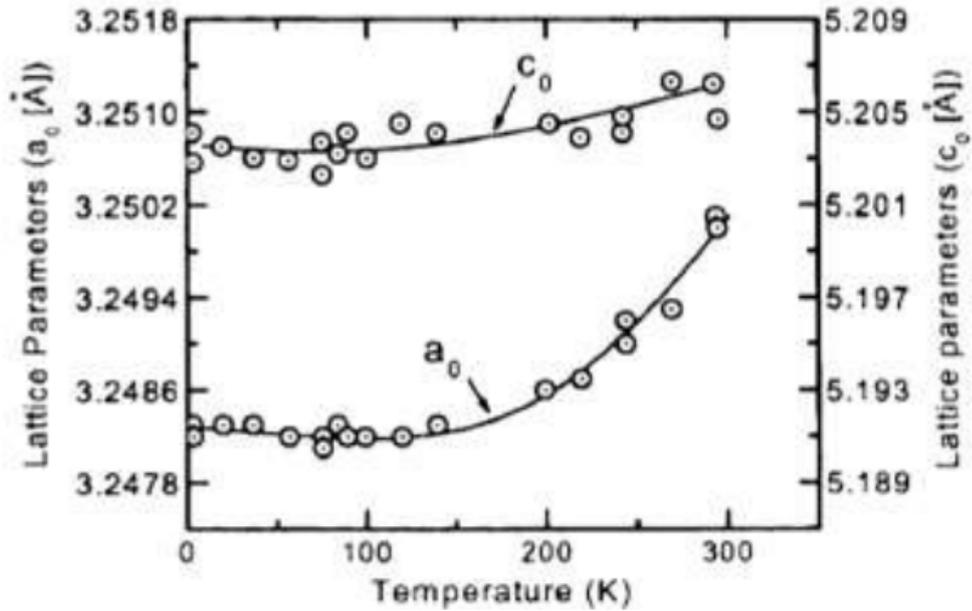


Figure I.6 : Paramètres de maille du ZnO wurtzite en fonction de la température [44].

b) Conductivité thermique

La conductivité thermique (κ); donnée en [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]; d'un semi-conducteur est considérée comme étant une propriété importante, surtout dans les appareillages optoélectroniques à haute puissance, et celles qui travaillent à des températures très élevées. De nature cinétique, elle est influencée par le degré de liberté vibratoire, rotationnel et électronique. La conductivité thermique possède une valeur très petite, puisque la concentration en porteur est négligeable.

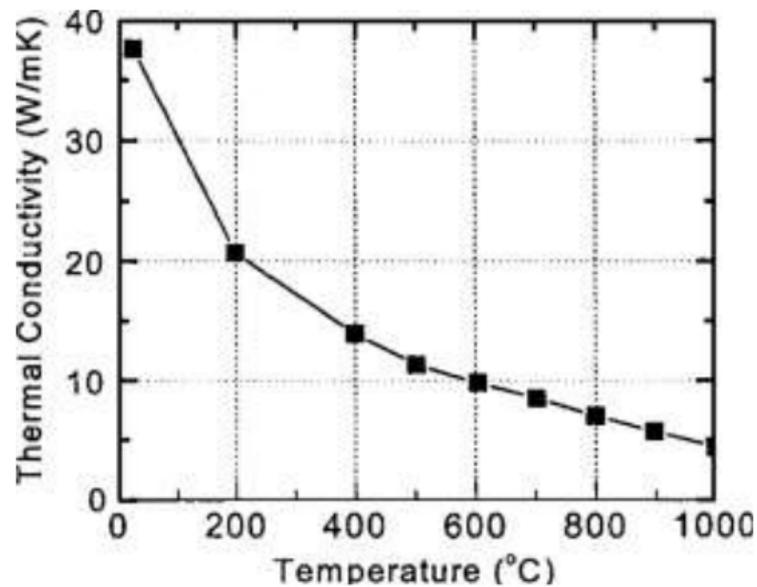


Figure I.7: Conductivité thermique de ZnO en fonction de la température [45].

Les défauts ponctuels tels que les lacunes, les impuretés et les fluctuations isotropiques affectent la conductivité thermique de ZnO. La conductivité thermique de ZnO a été mesurée entre la température ambiante et 1000°C.

La **figure (I.7)** montre la variation de la conductivité thermique d'un cristal de ZnO. Il est clair que la conductivité thermique diminue au fur et à mesure que la température monte [46].

c) Chaleur spécifique

c) Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un matériau (C_p); donnée en [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]; est influencée principalement par les vibrations de la maille, les porteurs libres et les défauts dans le matériau. Malheureusement dans la littérature, il y a des données très limitées évoquant les mesures de la chaleur spécifique du ZnO.

Le manuel de la chimie et de la physique [46] précise bien que la capacité de la chaleur spécifique de ZnO à une pression constante est égale à: $C_p = 40,3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Lawless et Gupta [47] ont mesuré la chaleur spécifique pour ZnO pur et impur dans un intervalle de température entre 1,7 et 25 K (**figure I.8**). Ils ont constaté qu'au-dessous de 20 K, la chaleur spécifique de ZnO pur diverge plus par rapport à celle de l'impur. Cela a été attribué aux impuretés et aux défauts incorporés à une taille moyenne de particules de 10 nm.

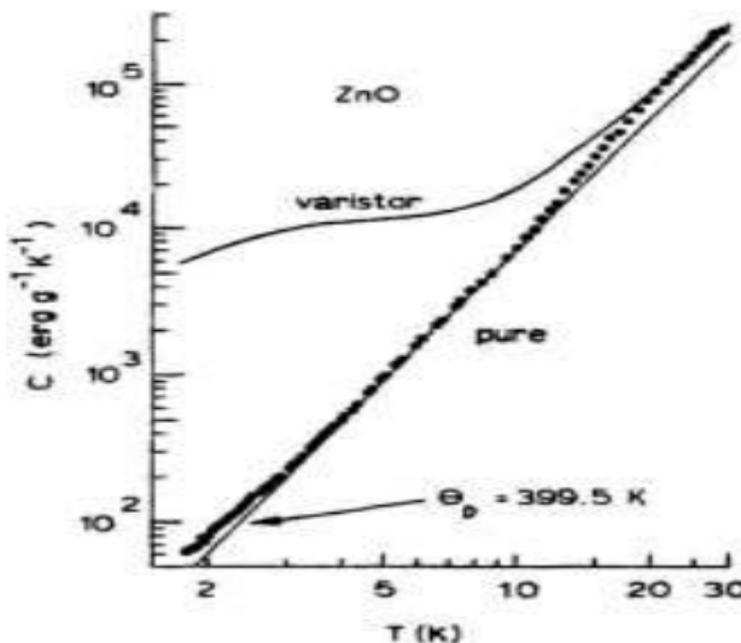


Figure I.8: Chaleur spécifique de ZnO pur et impur mesurées entre 1.7 et 25 K [47].

Il est à noter que ces résultats de la chaleur spécifique présentés sont peu susceptibles d'être précis, car beaucoup de progrès technologiques d'élaboration des cristaux ZnO ont été réalisés depuis cette étude.

I.4. Dopage de l'oxyde de zinc

Une attention particulière a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleu. Le gap assez grand de ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour une multitude d'applications.

Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal ZnO.

La **figure I.9** récapitule les principaux types de défaut pouvant se produire dans un simple cristal ZnO, bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels.

Zn_i et V_{Zn} sont respectivement le zinc interstitiel et le zinc libre, tandis qu' O_i et V_O désignent respectivement l'oxygène interstitiel et l'oxygène libre. L'atome d'impureté X peut se présenter soit comme un interstitiel X_i ou des substitutionnels X_{Zn} et X_O occupant respectivement des emplacements de zinc et d'oxygène. D et A désignent respectivement l'impureté appropriée d'un donneur ou d'un accepteur. X ne doit pas être un atome étranger [48].

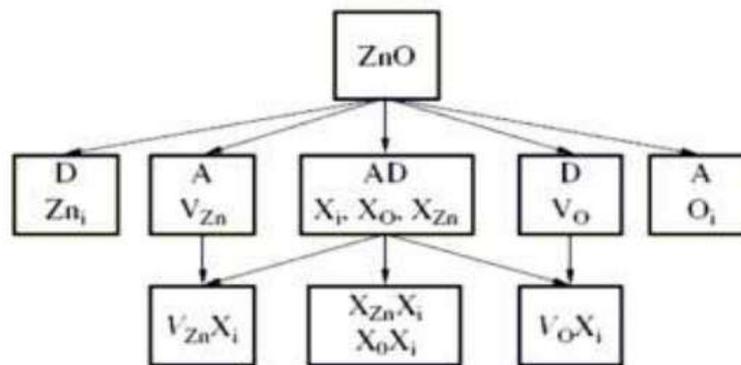


Figure I.9 : Types de défauts susceptibles dans le ZnO [49].

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre de porteurs de charges au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Les semi-conducteurs possédant un gap large tels que ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopables par le type n, mais le type p reste difficile à effectuer. Par contre si on prend le cas du semiconducteur ZnTe, le dopage de type p s'obtient facilement alors que celui de type n est très difficile à effectuer.

I.4.2. Dopage de type n

ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométrique. Pour ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de 10^{17} cm^{-3} . Le zinc interstitiels (Zn_i) et l'oxygène libre (V_O) se définissent ; dans la plupart des cas ; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montré que Zn_i est le donneur superficiel dominant dans une maille pure, possédant une énergie d'activation $\sim 30\text{-}50 \text{ meV}$. Il a été montré que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l'hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31 meV . Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans ZnO à cause de sa grande mobilité [49].

L'hydrogène est considéré alors comme un donneur superficiel, pour cela beaucoup de recherches ont été menées sur la diffusion de l'hydrogène (H) dans ZnO.

Pendant l'élaboration de ZnO par utilisation de la vapeur chimique (seeded chemical vapor transport), il a été montré qu'une énergie d'activation d'hydrogène de 39 meV était très suffisante pour le rendre un donneur principal. Ce donneur disparaît par le processus de recuit [30, 49].

Le dopage de type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe IIIA (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VIIA (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [50].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des films de ZnO de type n de haute qualité et de conductivité élevée, en effectuant un dopage avec les éléments Al [51], Ga [52], et In [53]. En utilisant la méthode MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), d'autres chercheurs ont élaboré des films de ZnO dopé par Al possédant une conductivité supérieure à celui dopé par Ga, [8, 30]. D'autres recherches ont été menées sur d'autres types de dopage par les éléments Fluor, Bore et Lithium [54, 55].

I.4.2. Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{Zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques. Théoriquement, le dopage de type p dans ZnO peut être possible en substituant n'importe quel élément du groupe IA (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe VA (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O.

Les éléments du groupe IA pourraient être de meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe VA, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels.

Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe IA ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques ; plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs.

Il a été constaté aussi que la longueur de liaison du Zn avec Na ou K est sensiblement plus grande que celle de l'idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [56, 57].

Les éléments du groupe VA (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi, ils sont susceptibles de former des anti-sites afin d'éviter les contraintes de maille. Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'anti-sites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes de zinc, dans ce cas, ils agissent en tant que donneurs. Avec une petite énergie d'ionisation, l'azote (N) semble être un bon dopant superficiel de type p, bien qu'il ne soit pas soluble dans le ZnO. Ce type de dopage est réalisé que par l'implantation ionique [8, 30, 58].

Des mesures à effet Hall par température (T-Hall) et la photoluminescence (PL) à basse température sur des échantillons élaborés de ZnO subissant un recuit et une irradiation électronique, ont permis d'identifier les énergies et les concentrations de plusieurs donneurs et accepteurs. Les donneurs qui ont été identifiés par ces techniques, incluent l'hydrogène interstitiel (H), l'Al et le Ga substitutionnels, le Zn interstitiel complexe, et l'Oxygène (O) libre. Les accepteurs substitutionnels (N, P, As, Sb) et le Zn libre semblent être les éléments les plus importants. Bien que la technologie et la recherche sur le ZnO a été développé considérablement ces dernières années, le problème majeur se pose toujours sur le développement d'un moyen fiable pour produire le matériau de type p d'une conductivité supérieure. L'aspect critique de cette recherche est de comprendre comment les accepteurs (P, As, et Sb) se forment dans ZnO, et en particulier l'emplacement de chacun dans la maille [59].

Aussi, parmi les sources d'échec du dopage p sont les impuretés profondes qui causent une importante résistance à la formation des niveaux superficiels d'accepteurs.

I.5. Applications de l'oxyde de zinc

Le ZnO a connu un essor considérable pour ses différentes applications dans divers champs techniques tels que les électrodes transparentes utilisées pour les dispositifs luminescents, les piles solaires [60,61], les capteurs de gaz [62], les varistances [63], les dispositifs spintroniques [64], les photo-détecteurs [65], les dispositifs acoustiques [66] etc...

I.5.1. Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ [67], In₂O₃ [68] ou ZnO [69] sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant.

Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse.

Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface.

On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection de quelques gaz, comme par exemple le dioxyde d'azote [70] ou de monoxyde de carbone [71, 72], et bien d'autres.

Les nanostructures de ZnO ont été très employées dans la fabrication des capteurs de gaz, en raison de leur sensibilité élevée dans les environnements chimiques et thermiques.

Le processus de détection est géré par l'oxygène libre qui influence les propriétés électroniques du ZnO. Par l'intermédiaire de l'adsorption des molécules; telles que NO₂; les électrons sont retirés, ainsi la bande de conduction est épuisée menant à une réduction de la conductivité. D'autre part, la réduction des molécules; telles que H₂; peut réagir avec l'oxygène absorbé dans la surface, laissant un électron et une conductivité plus élevée. Le défi est de détecter sélectivement certains gaz. Wang et al. [73] ont pu développer un capteur à base de ZnO qui détecte le gaz d'hydrogène (H₂). La sensibilité a été améliorée en pulvérisant un amas de palladium (Pd) sur la surface d'une tige de ZnO. L'addition du Pd a servi à la dissociation catalytique de H₂ en atome d'hydrogène. Le capteur détectait à la température ambiante dans le N₂, des concentrations d'hydrogène en-dessous de 10 ppm. En exposant le capteur à l'air ou à l'O₂, la conductivité était récupérée à 95% après 20s. D'autres chercheurs ont également développé un autre capteur destiné à la détection de l'hydrogène (H₂), fabriqué à base de nano-tiges de ZnO enrobées de platine (Pt) [74]. D'autres chercheurs ont utilisé pour détecter le H₂, une couche épaisse de nanoparticules de ZnO dopé par Co (3%), trempé dans le Pt [75]. La sensibilité observée jusqu'à une température fonctionnelle de 125°C était entre 10 et 1000 ppm de H₂. D'autres capteurs destinés pour la détection de O₂, NO₂, et NH₃ ont été également conçus [76, 77].

Pour détecter l'éthanol gazeux, un capteur à base de nanofils de ZnO a été fabriqué avec la technologie de microsystème électromécanique (MEMS). Ce capteur a montré une bonne sensibilité et une réponse rapide jusqu'à la température de 300°C [78]. Un autre capteur à base de ZnO fabriqué dans un flux d'Argon (Ar) à partir des structures de ZnO tétrapodes a montré une excellente détection à l'éthanol, avec un temps de réponse très court [79]. Yang et al. [80] ont conçu un capteur à base des nanoparticules ZnO pour détecter les molécules gazeuses de Co et d'O₂.

Le principe était basé sur le fait que la molécule de Cobalt (Co) augmente le nombre d'électrons sur la surface de ZnO et mène, par conséquent, à une augmentation de la photoconductivité, alors que celle de l'Oxygène (O₂) peut capturer des électrons directement sur la surface et baisser la concentration des porteurs de charge dans la bande de conduction de ZnO, ceci entraîne une réduction de la photoconductivité.

Un capteur de glucose à base de nano-tiges ZnO a été également développé [81]. Le principe ici est basé sur le fait que le glucose oxydase (GOx) chargé négativement est immobilisé sur ZnO chargé positivement par les forces électrostatiques. Pour un potentiel appliqué égal à +0.8 V sur une électrode de référence d'Ag/AgCl, le bio-détecteur en glucose montre une réponse linéaire entre 0,01 et 3,45 mM. La limite pratique de détection observée était égale à 0,01 mM, avec un temps de réponse inférieur à 5s.

I.5.2. Diodes électroluminescentes et les lasers

Bao et al. [82] ont construit une diode électroluminescente à base de nano-fils de ZnO, en les dispersant simplement sur une couche mince en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) déposée sur un substrat de Silicium. Aussi, une diode électroluminescente ZnO (LED) a été mise au point utilisant du ZnO de type p co-dopé (N : In) déposé sur un substrat monocristallin de GaAs [83]. Une autre diode électroluminescente hybride de jonction p-n a été fabriquée en utilisant des nano-tiges de ZnO comme matériau de type n et le polymère conducteur poly-2,4-éthylène dioxythiophene polystyrene sulfonate, (PEDOT/PSS), comme matériau de type p. Le polystyrene sulfonate a été employé dans le but d'isoler les nano-tiges voisines. Dans le spectre d'électroluminescence (l'émission à 383 nm), il a été observé des pics aux longueurs d'onde : 430 nm, 640 nm, 748 nm, et le seuil de polarisation pour l'émission UV était égal à 3V [84]. Une structure similaire qui a donné des résultats semblables a été réalisée par Könenkamp et al [85]. Concernant l'émission laser, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux nanofils de ZnO développés par différentes méthodes. L'émission laser a été observée pour la première fois sur des nano-tiges de ZnO élaborés sur les substrats: verre +SnO₂ dopé par F [86]. Il a été également observé l'émission stimulée dans le cas de ZnO élaboré sur le Silicium [87]. L'efficacité de l'émission laser remarquée dans la gamme UV était semblable à celle rapportée sur les nanofils déposés sur un substrat d'Al₂O₃ dans un traitement à hautes températures.

I.5.3. Sondes et nano-résonateurs

Lee et al. [88] ont aligné des nano-fils monocristallins de ZnO sous la forme d'une pointe afin de les utiliser comme une sonde pour le microscope à force atomique (AFM). D'autre part, Huang et al [89] ont caractérisé les résonances mécaniques d'un nano-fil simple en utilisant un champ électrique alternatif. Ils ont observé en in situ le mode de flexion du nano-fil au moyen d'un microscope électronique de transmission (TEM).

Avec un module élastique d'environ 58 GPa et une constante périodique d'atténuation dans le vide d'environ 14 ms, les auteurs ont conclu qu'un nano-fil simple de ZnO pouvait être employé comme un nano-résonateur.

I.5.4. Photodétecteurs et cellules solaires

Il est certainement inutile de rappeler l'importance donnée aujourd'hui au développement des sources d'énergie renouvelable. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque qui suscite un vif intérêt. L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continu utilisable. Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p, lorsque la première est mise en contact avec la deuxième, les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que celle dopée p devient chargée négativement, il se crée alors un champ électrique, ce qui forme ce qu'on appelle une jonction p-n. L'ajout de contact métallique sur les deux zones n et p forme une diode. Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir, engendrant une paire électron-trou.

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairage, les photons vont générer des paires électrons-trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion d'énergie lumineuse-électricité [90]. Dans ce contexte, des chercheurs ont piégé des nano-fils dans des écarts de microélectrodes, utilisés comme des détecteurs UV [91]. Ces photodétecteurs étaient remarquablement très sensibles à la lumière UV, même en-dessous du seuil de 10 nW/cm^2 . Pour le cas de cellules solaires, la principale limitation est le coût du silicium considéré comme principal composant.

Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins coûteux, comme l'oxyde de zinc (ZnO). Associé à un colorant collectant la lumière visible et un électrolyte, ZnO peut être utilisé dans la formation des cellules photovoltaïques relativement peu coûteuses appelées cellules de Grätzel (en anglais: Dye Sensitized Solar Cells). Ce type de cellules utilise le plus souvent le dioxyde de titane (TiO_2), dont l'incorporation de ZnO a présenté certains avantages:

- Une transmission entre 380 et 520 nm.
- Une réduction de pertes par réflexion.

Références bibliographiques

- [1] C. W. Bunn, Proc. Phys. Soc. London *47* (1935) 835.
- [2] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science *292* (2001) 1897.
- [3] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Superlattices and Microstructures *34* (2003) 3.
- [4] C. Jagadish, S. J. Pearton (eds.), Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier, Oxford, (2006).
- [5] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, Nat. Mater. *4* (2005) 42.
- [6] J. P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney, Pro. SPIE. *6474* (2007) 64740I.
- [7] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, Chem. Mater. *13* (2001) 4395.
- [8] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, journal of applied physics *98* (2005) 041301.
- [9] J. Joussot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [10] Sajjad Hussain, thèse de doctorat intitulée: « Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO», Linköping University, Sweden (2008).
- [11] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, Phys. Rev. B *53* (1996) 11425.
- [12] E. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct. Commun. C *45* (1989) 1867.
- [13] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, J. Phys. Chem. Solids *64* (2003) 2183.
- [14] S. Desgreniers, Phys. Rev. B *58* (1998) 14102.
- [15] L. Gerward and J. S. Olsen, J. Synchrotron Radiat. *2* (1995) 233.
- [16] R. R. Reeber, J. Appl. Phys. *41* (1970) 5063.
- [17] J. E. Jaffe, A. C. Hess, Phys. Rev. B *48* (1993) 7903.
- [18] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi, Phys. Rev. B *65* (2001) 014111.
- [19] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, Appl. Phys. Lett. *76* (2000) 550.
- [20] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, and J. Staun Olsen, Phys. Rev. B *58* (1998) 8949.
- [21] J. M. Recio, R. Pandey, and V. Luana, Phys. Rev. B *47* (1993) 3401.
- [22] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. *79* (2001) 988.
- [23] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. Mc Cready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, Phys. Rev. B *70* (2004) 054424.
- [24] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J. M. Osorio Guillen, G. A. Gehing, Nature Mater. *2* (2003) 673.
- [25] N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin, J. Am. Chem. Soc. *30* (2004) 126.
- [26] A. S. Pereira, M. Peres, M. J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, Nanotechnology *17* (2006) 834.

- [27] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* *1* (1998) 181.
- [28] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale: Zinc, cadmium, mercure*, Vol. 5, Edition Masson, Paris (1962) 188.
- [29] Luis Manuel Angelats, thèse de doctorat intitulée: « Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering », université de Puerto Rico (2006).
- [30] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [31] I. Ivanov, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* *24* (1981) 7273.
- [32] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov and B. Reihl, *Phys. Rev. B* *26* (1982) 3144.
- [33] Akira Onodera and Masaki Takesada, *Materials Science: Advances in Ferroelectrics*, chapitre 11, Edition: Aimé Peláiz Barranco (2012).
- [34] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys*, *83* (1998) 5447.
- [35] L. Stolt, J. Hedstrom, M. Ruckh, K.V. Velthaus, and H. W. Schcok, *Appl. Phys. Letter* *62* (1993) 597.
- [36] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* *241* (2004) 231.
- [37] S. Shionoya, W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton (FL) (1999) 255.
- [38] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* *80* (2002) 3518.
- [39] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* *31* (1998) L71.
- [40] Robert C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [41] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* *165* (1999) 348.
- [42] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* *35* (2000) 1193.
- [43] H. Ibach, *Phys. Stat. Sol. (b)* *33* (1969) 257.
- [44] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* *41* (1970) 5063.
- [45] T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O. C. Wilson, Jr., and I. K. Lloyd, *J. Am. Ceram. Soc.* *85* (2002) 1249.
- [46] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, New York (1992).
- [47] W. N. Lawless, T. K. Gupta, *J. Appl. Phys.* *60* (1986) 607.
- [48] Y. V. Shaldin, J. Varchulska, *Inorganic Materials* *39* (2003) 1052.
- [49] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. letters* *82* (12) (1999) 2552.
- [50] Xiao Wei Sun and Yi Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [51] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics* *81*(12) (1997) 7764.
- [52] V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* *427*(1-2) (2003) 401-405.
- [53] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum* *64* (2002) 281.
- [54] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* *66* (10) (2005) 1779.
- [55] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J.C. Alonso, *Thin Solid Films* *293* (1-2) (1997) 103.

- [56] Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*, Elsevier Science Edition (2006).
- [57] C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* *66* (2002) 073202.
- [58] S. Tüzemen, E. Gür, *Optical Materials* *30* (2007) 292–310.
- [59] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* *80* (2001) 383.
- [60] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, *Thin Solid Films* *442* (2003) 80.
- [61] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, *Adv. Mater.* *14* (2002) 418.
- [62] S. T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, *Sens. Actuators, B, Chem.* *107* (2005) 379.
- [63] E. Suvaci, İ. Ö. Özer, *J. Eur. Ceram. Soc.* *25* (2005) 1663.
- [64] T. Meron, G. Markovich, *J. Phys. Chem., B.* *109* (2005) 20232.
- [65] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen, *J. Cryst. Growth* *225* (2001) 110.
- [66] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, Y. Lu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* *2* (1999) 247.
- [67] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* *13* (2003) 553.
- [68] M. C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, *17* (2006) 526.
- [69] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B* *104* (2000) 319.
- [70] J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, *17* (2006) 4995.
- [71] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* *15* (2003) 432.
- [72] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences : Nanomatériaux et nanochimies*, Vol. 2, Éditions Bélin, Paris (2006).
- [73] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* *86* (2005) 243503.
- [74] L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* *87* (2005) 222106.
- [75] C. S. Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* *138* (2006) 136.
- [76] Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, J. G. Lu., *Appl. Phys. Lett.* *85* (2004) 5923.
- [77] Z. Fan, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* *86* (2005) 123510.
- [78] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* *84* (2004) 3654.
- [79] C. Xiangfeng, J. Dongli, A. B. Djuricic, Y. H. Leung, *Chem. Phys. Lett.* *401* (2005) 426.
- [80] M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, X. Wei, *Sensors and Actuators B* *117* (2006) 80–85.
- [81] A. Wei, X. Sun, J. Wang, Y. Lei, X. Cai, C. Li, Z. Dong, W. Huang, *Appl. Phys. Lett.* *89* (2006) 123902.
- [82] J. M. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. W. Wang, Z. F. Ren, *Nano Lett.* *6* (2006) 1719.
- [83] G. T. Du, W. F. Liu, J. M. Bian, L. Z. Hu, H. W. Liang, X. S. Wang, A. M. Liu, T. P. Yang, *Appl. Phys. Lett.* *89* (2006) 052113.
- [84] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* *3* (1957) 229.

- [85] R. Könenkamp, R. C. Word, M. Godinez, *Nano Lett.* 5 (2005) 2005.
- [86] K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West, D. Coleman, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1221.
- [87] I. H. Choy, E. S. Iang, J. H. Won, J. H. Chung, D. I. Jang, Y. W. Kim, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1911.
- [88] W. Lee, M. C. Jeong, J. M. Myoung, *Acta Mater.* 52 (2004) 3949.
- [89] Y. H. Huang, X. D. Bai, Y. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L179.
- [90] F. Abdo, thèse de doctorat intitulée : « Croissance de Couches Minces de Silicium par Epitaxie en Phase Liquide à Basse Température pour Applications Photovoltaïques », Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lyon (2007).
- [91] J. Suehiro, N. Nakagawa, S. I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. Okada, M. Hara, *Nanotechnology* 17 (2006) 2567.

Chapitre II
Méthodes de calcul

II.1 Introduction

Dans ce chapitre on présente une description de la théorie de l'état fondamental sur laquelle repose le formalisme des méthodes ab-initio qui sont actuellement les plus couramment utilisées dans le domaine de la chimie théorique. Ces techniques ne font appel à aucun paramètre empirique et se basent uniquement sur les lois de la mécanique quantique.

Ainsi une brève description a été présentée sur les logiciels utilisés dans notre travail permettant de déterminer les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques tels que le Wien2k, Boltztrap2 et GIBBS2.

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux).

L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \text{II. 1}$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie totale du coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toutes les informations du système

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \dots) \quad \text{(II. 2)}$$

$$r_i (i = 1, \dots \dots N_e)$$

r_i représentent les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électron et $R_i (i = 1, \dots \dots N_\alpha)$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système. Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire [2]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \text{(II. 3)}$$

où \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs respectivement associés à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad \text{(II. 4)}$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad \text{(II. 5)}$$

où:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) \quad \text{(II. 6)}$$

est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \quad (\text{II. 7})$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau.

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 8})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II. 9})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 10})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II. 11})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.11). Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien \hat{H} pour un système de l'ordre de 10^{23} électrons est évidemment hors de portée.

On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

II.3 Approximations relatives à la résolution de l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est l'approximation fondamentale sur laquelle repose beaucoup de calculs de la physique moléculaire et de la physique de la matière condensée [4, 5]. Le bien fondé de cette approximation repose sur la grande différence d'inertie entre électrons et noyaux et la différence de rapidité des mouvements des électrons et des noyaux, cela suggère de traiter dans une première étape le seul mouvement des électrons, les noyaux étant pris carrément immobiles.

Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes.

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire d'onde électronique :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_N(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 12})$$

où \vec{R} et \vec{r} désignent respectivement les coordonnées $(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N\alpha})$ des noyaux et $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne})$ ceux des électrons.

La fonction électronique ψ_e dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}) (\psi_N \psi_e) = E (\psi_N \psi_e) \quad (\text{II. 13})$$

On suppose

$$\hat{T}_N (\psi_N \psi_e) = \psi_e \hat{T}_N \psi_N \quad (\text{II. 14})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique ψ_e s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux.

On a alors :

$$\hat{H} (\psi_N \psi_e) = \psi_e (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \psi_N + \psi_N (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \psi_e = E (\psi_N \psi_e) \quad (\text{II. 15})$$

Cette approximation est résolue en deux étapes.

En premier lieu, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \psi_e = E_e (\vec{R}_\alpha) \psi_e \quad (\text{II. 16})$$

Avec

E_e : l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes. En second lieu, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons:

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \psi_N = (E - E_e (\vec{R}_\alpha)) \psi_N \quad (\text{II. 17})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux.

Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées.

Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (II.16), où les \vec{R}_α sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N électrons inaccessible directement par résolution de l'équation de Schrödinger. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

II.3.2 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (II.16) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II. 18})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (II.16) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 19})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où

$V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux [6, 7].

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{P_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II. 20})$$

est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons. La densité d'électrons $P_i(\vec{r}')$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par

$$P_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II. 21})$$

Où la somme est faite sur les Ne états mono-électroniques occupés. Le fait d'écrire une relation telle que (II.19) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect.

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater [8-10].

$$\psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 22})$$

$1/\sqrt{Ne!}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction ψ_e donnée par l'équation (II.22) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \delta_{\varphi_i \varphi_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 23})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (II.23)). Chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (II.20) et celle déterminée à partir de (II.23) est l'énergie d'échange. Les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (II.23) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [11] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 24})$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Slater pose $\alpha = 1$ ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels:

La simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants. L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger (énergie cinétique d'un système d'électrons

n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) [12-13] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons [14]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Llewellyn Thomas [15] et Enrico Fermi [16]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920.

Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT.

Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

II.4.1 Densité électronique

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace [18].

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) dr = N_e \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

$\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par \vec{r} .

Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires à la description de la liaison chimique [19].

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées.

Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncés sous la forme de deux postulats.

II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Les deux postulats de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principal.

II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [20] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (champ crée par les noyaux ou un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques de système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électron N , des positions \vec{R}_α des charges nucléaires Z_α , par ajout de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde ψ_{fond} et à l'énergie fondamentale propre de ce système: $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E$. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui sont dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\rho(\vec{r}))dr \quad (II. 26)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \quad (II. 27)$$

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (II. 28)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn F_{HK} .

Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ due à l'interaction entre électrons. L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue. Par contre, nous pouvons extraire V_{ee} de la partie classique de l'énergie de Hartree.

$$V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' \quad (\text{II. 29})$$

II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn

Nous venons de voir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûres qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second postulat que nous pouvons énoncer de la façon suivante :

l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires

$$\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0 \text{ et } \int \rho_{test}(\vec{r}) dr = N_e \quad (\text{II. 30})$$

et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E(\rho)$ et non d'une fonction d'onde $E(\psi)$. À partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II. 31})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $[E[\rho_0(\vec{r})]]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre).

Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (lesquelles dépendent de $3Ne$ variables, Ne le nombre total d'électrons) par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées

spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est inconnue.

Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et celle de Kohn et Sham [21].

II.4.3 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$.

Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (φ_i) ; détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par \vec{r} ; L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle (V_{ee}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique.

L'énergie cinétique classique T_e^{ind} provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique V_{ee}^{cla} n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation $E_{xc} \rho(\vec{r})$, qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [22-26]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = (T_e^{dep} + V_e^{dep}) \quad (\text{II.32})$$

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn (FHK).

Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $V_{ext}[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles

$T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme Exc représente ce qui n'est pas connu, c-à-d l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit (E_{xc}). De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système. L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes T_e^{ind} avec un terme dépendant du potentiel effectif. Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange corrélation définit comme suite

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 33})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono-électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn –Sham :

1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 34})$$

2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 35})$$

3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des Ne fonctions d'onde mono-électroniques

$$\varepsilon \varphi_i(\vec{r}_i) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (\text{II. 36})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente. La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{eff}(\vec{r})$ avec l'équation (II.34) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.35) pour φ_i finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (II.36) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, mais la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

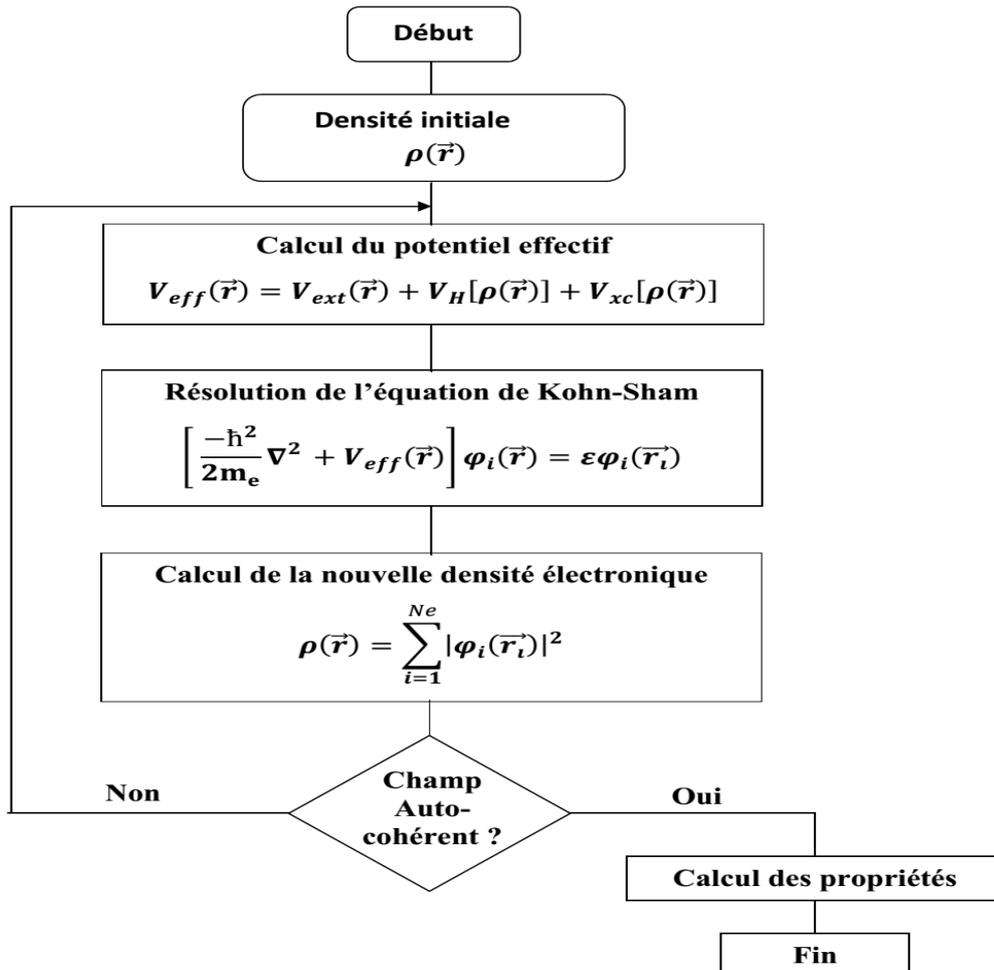


Figure II.2 : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [27]

II. 5 Traitement d'échange-corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation.

Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que localement, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement ; proposée originellement par Kohn et Sham [28], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})][\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 37})$$

ou $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$.

Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [29]. D'autres travaux tels que ceux de Perdew-Zunger [30] ou Ortiz-Ballone [31] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène.

Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange – corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique.

La GGA [32] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) d^3r \quad (\text{II. 38})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))$ les formes de Becke [33], de Perdew et Wang [34] et la plus populaire de Perdew, Burke et Enzerhofs [35]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible

que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA.

Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

II.5.3 Approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation du spin $\rho \uparrow$ est différente de $\rho \downarrow$. L'énergie d'échange et de corrélation est données par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [36-38]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II. 39})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla} \rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 40})$$

$\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ symbolisent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire.

II.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [39], a été récemment publiée par Tran et Blaha [40].

Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [41] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [39] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ».

Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées.

Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [40] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [42-44] et la méthode GW [45,-47]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [40] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 41})$$

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{densité des électrons}) \quad (\text{II. 42})$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{densité de l'énergie cinétique})r \quad (\text{II. 43})$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II. 44})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [48] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme x_{σ} dans l'équation (II.44) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2\rho_{\sigma}(r)$, et $t_{\sigma}(r)$; tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{1/3} \quad (\text{II. 45})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 41), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne

de $\frac{\nabla\rho_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}$ [40]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II. 46})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = 0,012$ (sans dimension) et $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$ et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.41) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$$U_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (2\rho_{\sigma}(r))^{1/3} \quad (\text{II. 47})$$

(Quel que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante.

En plus, le potentiel $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [49] $U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le potentiel $U_{x,\sigma}^{BR}$ se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.41) (sans (3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2} U_x^{LDA}$

$$t_{\sigma} = \left(\frac{3}{20} \right) (3\pi^2)^{2/3} \times (2\rho_{\sigma})^{5/3} \quad (\text{II. 48})$$

Puisque pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [40] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone

par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [50], Tran et Blaha [40] ont utilisé l'équation II.48 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.48 est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Mais le choix adéquat d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn Sham est une étape très importante qu'on doit la faire. Il existe plusieurs, parmi elle on trouve:

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) [51] dans lesquelles les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.

- la méthode des ondes plane orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [52] qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique.

Cette méthode est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Philips 1958 [53].

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [54] qui repose sur le principe où le potentiel est représenté dans une forme appelé « Muffin-tin » est possédant une symétrie sphérique.

Les méthodes linéarisées mise au point par Anderson [55]: ondes planes augmentés linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffintin » linéarisées (LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP LAPW) [56].

II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) [54] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin.

Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de région (Figure II-2) :

- ¾ La région Muffin-tin (MT) prise près du noyau atomique, définie par des sphères « Muffin-tin » (MT) de rayon $R\alpha$, où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- ¾ La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

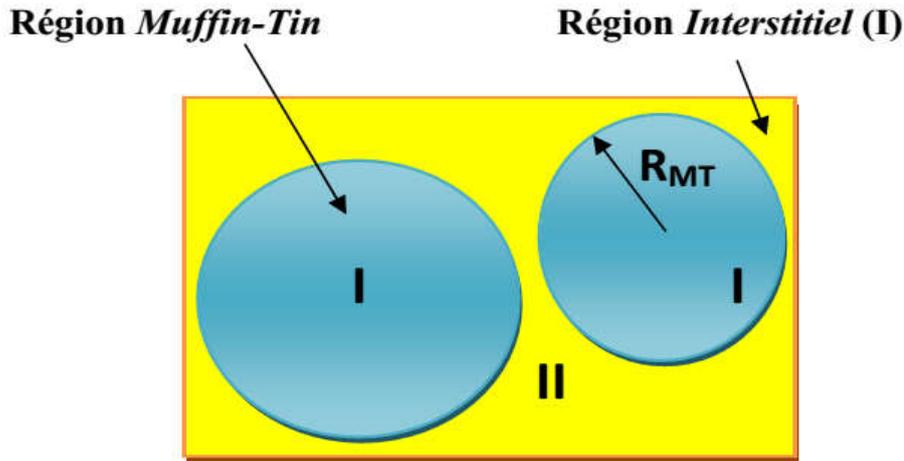


Figure II.2: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \dots \dots r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \dots \dots r \in II \end{array} \right\} \quad (\text{II. 49})$$

où A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 50})$$

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-46) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 51})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-49) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de

moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 52})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW.

Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW). La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(r)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [57] et Andersen [58].

II.6.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) \dots \dots r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \dots \dots r \in II \end{array} \right\} \quad (\text{II. 53})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II. 54})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l \quad (\text{II. 55})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l et de l'énergie E_l .

$$U(r) = U_l(\varepsilon, r) + (\varepsilon - E_l)r U_l(r) + 0(\varepsilon - E_l)^2 \quad (\text{II. 56})$$

où : $0(\varepsilon - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont respectivement de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [59]. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se pose pas dans la méthode LAPW.

II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (FP-LAPW) [60] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge.

Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \\ \sum_K V_K e^{iKr} \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

De la même manière la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} \end{cases} \quad (\text{II. 58})$$

II.7 Code Wien 2K

Le code WIEN2k basé sur la méthode FP-LAPW est un programme de calcul de la structure électronique des solides. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche) [61].

Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [62-64].

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, ce qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant): les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

3. Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

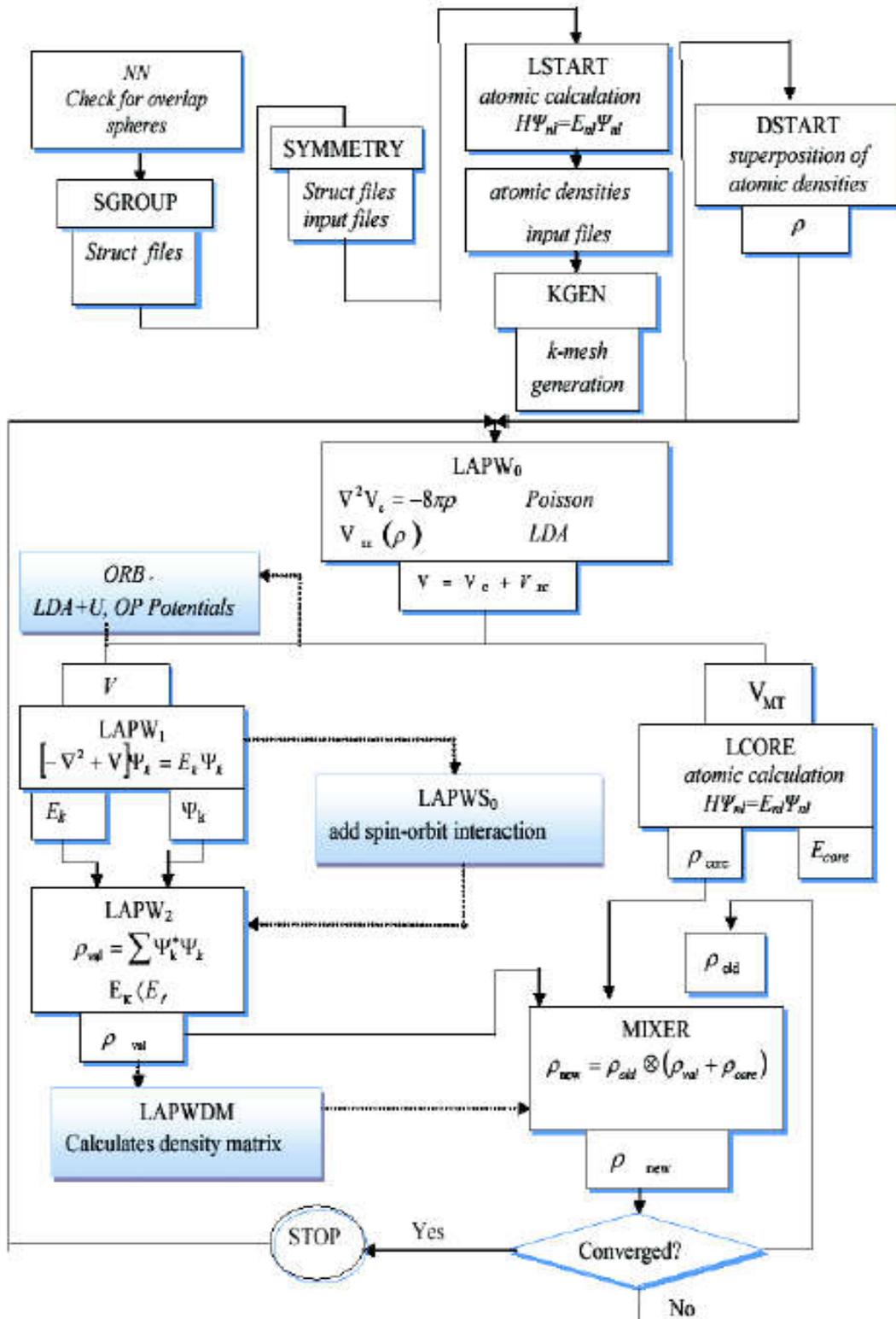


Figure II.3 Organigramme du code WIEN2K [65].

II.8 BoltzTraP2

BoltzTraP2 est une implémentation d'Algorithme homogène de Fourier pour les bandes électroniques qui formaient la base du code original BoltzTraP. L'une des utilisations les plus typiques de BoltzTraP est le calcul des coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température et du potentiel chimique dans l'image en bande rigide.

Cependant, de nombreuses autres fonctionnalités sont disponibles, y compris les tracés 3D des surfaces de Fermi basés sur les bandes reconstruites.

Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons) sont conduits par les champs externes mais résistent par les processus de diffusions internes entre eux et entre d'autres (quasi)-particules. Il existe des échanges d'énergie et de moment au sein des interactions, résultant de la conductivité électrique ou thermique finies. D'autre part, les interactions ont pour conséquence que la conduction des porteurs ne se fait pas dans leurs états d'équilibre.

Il existe deux approches pour un tel transport en état hors équilibre, à savoir la théorie de Green-Kubo [66] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [67].

La première concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, la seconde considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation. La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux.

II.8.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f_n(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t .

Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$. La fonction de distribution $f_n(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison des mécanismes suivants:

1. La diffusion : les électrons de vitesse $v(k)$ restent au voisinage de r des régions adjacentes, tandis que les autres partent, à cause de la diffusion.
2. Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, qui sont dans ce cas le champ électrique et le gradient de température.

3. Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par diverses interactions, incluant les interactions électron-phonon, électron-électron, électron impureté et ainsi de suite.

Le taux total de la variation de la fonction de distribution est alors:

$$f = f_{diff} + f_{champ} + f_{coll} \quad (\text{II. 59})$$

Dans l'état d'équilibre f disparaît, ainsi on arrive à:

$$f_{diff} + f_{champ} = -\frac{df}{dt_{coll}} \quad (\text{II. 60})$$

Si on introduit le temps de relaxation $\tau(k)$ pour décrire les effets de diffusion et on suppose $f_n(r, k, t)$ que s'approche de la distribution d'équilibre $f^0(k)$, ainsi:

$$\frac{\partial f}{\partial t_{coll}} = -\frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)} \quad (\text{II. 61})$$

Comme f est une fonction de (r, k, t) le taux de changement de distribution dû à la diffusion et au champ externe peut s'écrire:

$$f_{diff+champ} = -\frac{\partial f}{\partial r} \frac{r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{e\varepsilon}{\hbar'} \quad (\text{II. 62})$$

Avec

$$\frac{r}{dt} = v(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (\text{II. 63})$$

Comme f s'écarte légèrement de f^0 , f est remplacée par f^0 dans l'équation ci-dessus.

Par conséquent, on obtient facilement la relation de $\partial f / \partial r$ à partir de la définition de f^0

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial f^0}{\partial E} \left(\Delta\mu + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \quad (\text{II. 64})$$

En substituant l'équation (II. 64) de nouveau dans l'équation (II. 62) et en substituant l'équation (II. 62) dans l'équation (II. 61), la fonction de distribution s'écrit alors:

$$f(k) = f^0(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v(k) \tau(k) \left\{ e\varepsilon - \left(\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \right\} \quad (\text{II. 65})$$

II.8.2. Coefficients de transport

Le déplacement des charges sous un champ électrique engendre un courant électrique, pour lequel la densité est donnée par:

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{II. 66})$$

où $f(k)$ est donnée par l'équation (II. 65) qui constitue la fonction de distribution de Fermi Dirac.

De la même façon, la densité de courant de chaleur produite par les électrons, est obtenue par

$$J_Q = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{II. 67})$$

Avec μ est le potentiel chimique.

En substituant l'équation (II.65) dans les deux équations (II.66) et (II.67), et en négligeant le terme f^0 dans l'équation(II.65), on arrive à :

$$\begin{aligned} J_e &= \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{II. 68}) \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[\varepsilon - \frac{1}{e} \nabla\mu \right] dk \\ &+ \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) \left[\frac{E - \mu}{T} \right] (\nabla T) dk \quad (\text{II. 69}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_Q &= \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \int [E - \mu] dk \quad (\text{II. 70}) \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) \left[\varepsilon - \frac{1}{e} \nabla\mu \right] (E - \mu) \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \\ &+ \frac{1}{4\pi} \int v(k) v(k) \tau(k) \left[\frac{E - \mu}{T} \right] (-\nabla T) \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \quad (\text{II. 71}) \end{aligned}$$

En définissant maintenant l'intégrale

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) (E - \mu)^n \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \quad (\text{II. 72})$$

(Les équations (II.69) et (II.71) peuvent être exprimée en termes de K_n

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{ek_1}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 73})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{k_2}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 74})$$

Quand il n'y a pas de gradient de température, c'est-à-dire $\nabla T = 0$ dans l'équation II.73, on obtient:

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (\text{II. 75})$$

où σ est la conductivité électrique, qui prend la forme:

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{II. 76})$$

Lorsque le champ électrique est absent et seulement un gradient de température existe, on pourrait être tenté de penser que la conductivité thermique est simplement obtenue en le prenant comme coefficient du gradient thermique dans l'équation (II.74), c'est-à-dire dans les conditions d'un champ électrique externe nul. C'est une question primordiale avant de s'assurer qu'aucun courant électrique ne passe à travers le matériau.

Dans ce cas, la relation $J_e = 0$ dans l'équation (II.73) devient valable. En substituant l'équation (II.73) dans l'équation (II. 74) pour éliminer les rendements des champs électriques.

$$J_Q = K(-\nabla T) \quad (\text{II. 77})$$

où K la conductivité thermique électronique:

$$K = \frac{1}{T} K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \quad (\text{II. 78})$$

Si on suppose qu'il existe un gradient de température à travers le matériau, dans une condition de circuit ouvert, alors il n'y a pas de courant électrique mais un champ électrique est produit:

$$\varepsilon = \frac{K_1}{e T K_0} \nabla T \quad (\text{II. 79})$$

A partir de la définition du coefficient de Seebeck, on obtient donc:

$$S = \frac{K_1}{e T K_0} \quad (\text{II. 80})$$

II.9 Gibbs2

Les propriétés thermodynamiques et les diagrammes de phase sont applicables dans beaucoup de domaines de la recherche avancée sur la matière.

L'un des plusieurs avantages de ces calculs est la facilité de calculer les propriétés d'un cristal sous des conditions extrêmes de pression ou de température ; est cela ne peut pas être modélisées par des moyen expérimentaux. En effet; l'effet de la pression peut être calculé par une simple compression du cristal; et l'effet de température à l'intérieur du cristal est dû aux degrés de liberté vibrationnelles, il existe deux principales méthodes pour l'intégration de la température dans un cristal théorique:

➤ La dynamique moléculaire est parfaitement adaptée pour les situations proches de la limite classique, ou lorsque la température proche de la température de fusion.

➤ L'approximation quasi-harmonique (AQH) est une approximation anharmonique basée sur l'approximation harmonique. Elle est utilisable lorsque la température est proche de la température de Debye.

L'AQH a rencontré une progression remarquable dans ces dernières années, surtout après l'évolution des méthodes de calcul des relations de dispersion vibrationnelle d'un phonon. En particulier, la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFT); permet la possibilité de prévoir l'équation d'état et les propriétés thermodynamiques.

GIBBS2, est un programme dans laquelle plusieurs variétés de l'approximation (AQH) sont implantées.

II.9.1 L'approximation quasi-harmonique (AQH)

Dans le modèle harmonique, les vibrations dans un cristal sont traitées comme un gaz, sans interactions entre les phonons, et le volume est indépendant des fréquences. L'absence totale d'anharmonicité dans ce modèle conduit à un comportement non-physique bien connue:

La dilatation thermique est infinie ; la conductivité thermique est infinie..... La façon la plus simple pour calculer l'effet anharmonique prend l'approximation harmonique à n'importe quelle géométrie cristalline, même si elle ne correspond pas à la structure d'équilibre : c'est l'approximation quasi-harmonique. Beaucoup d'exemples de réussite de l'AQH dans les prédictions des propriétés thermodynamiques et la stabilité des phases des solides peuvent être trouvées dans la littérature. Dans l'AQH, l'énergie libre de Helmholtz hors équilibre est:

$$F_{vib}^*(x, V, T) = \sum_{j=1}^{3nN} \left[\frac{\omega_j}{2} + K_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\omega_j}{K_B T}} \right) \right] \quad (\text{II. 81})$$

$$F^*(x, V, T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V, T) \quad (\text{II. 82})$$

où les fréquences vibratoires dépendent de la géométrie du cristal (x, V) , le solide est considéré périodique den atomes par cellule primitive, et avec N cellules.

Il est beaucoup pratique de calculer les quantités thermodynamiques par unité cellulaire F_{vib}^*/N . Aussi, il n'est possible de calculer un échantillonnage de fréquences de vibrations comparable au nombre de cellule d'un cristal fini. Au lieu de cela, un échantillonnage relativement fini de la première zone de Brillouin est utilisé, et il supposé que chaque point de l'espace réciproque représente un certain volume, cela revient à choisir une normalisation des fréquences ; Donc :

$$3n = \sum_j \omega'_j \quad (\text{II. 83})$$

et

$$\frac{F_{vib}^*}{N} = \sum_j \left[\frac{\omega'_j}{2} + K_B T \ln \left(1 - e^{\frac{-\omega_j}{K_B T}} \right) \right] \quad (\text{II.84})$$

où : j fonctionne sur le nombre des fréquences calculés. Par la suite, on va supprimer les premiers nombres de la fréquence de vibration et on va supposer que les quantités extensives sont calculées par cellule primitive.

La sommation sur les fréquences telle que dans l'équation (II.80) peut être calculée par intégration :

$$g(\omega) = \frac{dG}{d\omega} ; G(\omega) = \int_0^\omega \sum_{j=1}^{3nN} \delta(\omega - \omega_j) d\omega \quad (\text{II.85})$$

$$F_{vib}^*(x, V, T) = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + K_B T \ln \left(1 - e^{\frac{-\omega_j}{K_B T}} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{II.86})$$

Appliquant la condition de normalisation, l'équation (II.85) devient :

$$3n = \int_0^\infty g(\omega) d\omega \quad (\text{II.87})$$

Dans un calcul typique de l'AQH, l'utilisateur saisit une grille de volume V avec l'énergie statique résultante de la minimisation des coordonnées internes de x . En plus soit les fréquences ou la densité d'état des phonons à chaque volume sont aussi fournis. Avec ces informations GIBBS2 fait une boucle sur une liste de pair de température –pression ; et pour une température choisie trois quantités sont calculés sur la grille de volume d'entrée :

- L'énergie statique
- L'énergie libre de Helmholtz
- Entropie

Et, il va ajuster (fitter) utilisant les techniques mentionnées dans l'article [8] [68], et l'ajustement (fitting) de F^* est utilisé pour trouver le volume d'équilibre $V(p, T)$ selon l'équation (II-63), ou $P_{th} + P_{sta}$ est obtenus comme $\partial F^* / \partial V$ notons que, les fréquences de vibration doit être donner dans l'entrée , alors la pression thermique peut être calculée comme suite:

$$P_{th} = -\frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V} = -\sum_j \left[\frac{\omega_j \gamma_j}{2V} + \frac{\omega_j \gamma_j / V}{e^{\omega_j / K_B T} - 1} \right] \quad (\text{II.88})$$

$$\gamma_j = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} \quad (\text{modes gammas de Gruneisen}) \quad (\text{II.89})$$

Cette approche est moins général, puisque les informations en mode gammas sont perdues si seulement le $g(\omega, V)$ est donné et il est moins efficace ; puisque l'ajustement (fitting) de chaque volume V dépend de $\omega(V)$; une fois les volumes d'équilibre sont connus, un certain nombre de propriétés thermodynamique sont calculés directement de F^* (équation (II-81):

- L'énergie d'équilibre de Helmholtz (F)
- L'entropie d'équilibre (s)
- L'énergie interne (U)
- L'énergie libre de Gibbs (G)
- La capacité calorifique à volume constant L'énergie interne (C_V)
- Le module de compressibilité(B_T)

$$(F) = F^*(V(p, T), T) \quad (\text{II. 90})$$

$$S = S(V(p, T), T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \sum_j \left[-K_B \ln \left(1 - e^{-\frac{\omega_j}{K_B T}} \right) + \frac{\omega_j}{T} \frac{1}{e^{-\frac{\omega_j}{K_B T}} - 1} \right] \quad (\text{II. 91})$$

$$U = U(V(p, T), T) = F + TS = E_{sta} \sum_j \frac{\omega}{2} + \sum_j \frac{\omega_j}{(e^{-\omega_j/K_B T} - 1)^2} \quad (\text{II. 92})$$

$$G = U + pV - TS \quad (\text{II. 93})$$

$$C_V = C_V(V(p, T), T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \sum_j C_{Vj} \sum_j K_B \left(\frac{\omega_j}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{-\omega_j/K_B T}}{(e^{-\omega_j/K_B T} - 1)^2} \quad (\text{II. 94})$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad (\text{II. 95})$$

Une deuxième série des propriétés thermodynamique dépend du paramètre de Gruneisen:

$$\gamma_{th} = \frac{\alpha \beta_T V}{C_V} \quad (\text{II. 96})$$

où : α est le coefficient de dilatation volumique thermique.

Dans l'AQH ce rapport peut être calculé en utilisant :

$$\gamma_{qha} = \frac{\sum_j \gamma_j C_{Vj}}{C_V} \quad (\text{II. 97})$$

Cependant, comme dans le calcul de γ_{th} ; il est préférable le calcul de gammas mode, dans ce cas en utilise les relations thermodynamiques ;

$$\alpha \beta_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (\text{II. 98})$$

Donc on peut utiliser la dérivée de $(-TS)$ pour calculer γ_{th} :

$$\gamma_{th} = -\frac{V}{C_V T} \left(\frac{\partial(-TS)}{\partial V} \right)_T \quad (\text{II. 99})$$

Une fois le paramètre de Gruneisen est connu dans les processus suivants sont connus ;

➤ Le coefficient de dilatation thermique α

➤ Capacité calorifique thermique C_p

➤ Le module de compressibilité adiabatique B_S

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma_{th} C_V}{V B_T} \quad (\text{II. 100})$$

$$C_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_V (1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (\text{II. 101})$$

$$B_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = B_T (1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (\text{II. 102})$$

II.9.2 Modèle de Debye-Slater

Même ces limites intrinsèques, l'AQH a obtenu un grand succès dans la prédiction des équations d'état et les propriétés thermodynamiques. Toutefois, le calcul complet des spectres vibrationnels d'un cristal complet sur une grille de volume est coûteux en raison de matériels informatiques ; pour cette raison, des modèles simples pour $g = (\omega, V)$ sont utiles, car ils peuvent servir comme outil pour l'exploration des propriétés thermodynamiques d'un solide.

En 1917, Peter Debye a donné une explication développée du comportement de la capacité calorifique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant un solide, autrement dit : les phonons. Ce modèle décrit correctement la capacité calorifique à volume constant à haute et à basse température, la base de ce modèle c'est que à basse température toujours les modes de vibrations (longueurs d'ondes grandes) contribuent à la capacité calorifique.

La densité d'état des phonons donné par le modèle de Debye est approximativement construite en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un solide non-structurées, donc:

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D} \dots \dots \dots \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 \dots \dots \dots \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{II. 103})$$

où : ω_D : est la fréquence de Debye, elle est liée directement à la température de Debye:

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{K_B} = \frac{1}{K_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0 \quad (\text{II. 104})$$

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye; θ_D est une fonction de volume, donc le paramètre de Gruneisen sera:

$$\gamma_D = \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{II. 105})$$

Insérant g_{Debye} aux formules quasi-harmoniques, les équations thermodynamiques seront:

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8} n K_B \theta_D + 3n K_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - n K_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{II. 106})$$

$$S = -3n K_B \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) + 4n K_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{II. 107})$$

$$U = E_{sta} + \frac{9}{8} n K_B \theta_D - 3n K_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{II. 108})$$

$$C_V = 12n K_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{9n K_B \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{e^{-\frac{\theta_D}{T}} - 1} \quad (\text{II. 109})$$

$$P_{th} = \frac{\gamma_D}{V} \left[\frac{9}{8} n K_B \theta_D + 3n K_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] = \frac{\gamma_D U_{vib}}{V} \quad (\text{II. 110})$$

D : est l'intégrale de Debye

Notons que :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{II. 111})$$

Références bibliographiques

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physik* 43, 172 (1927).
- [2] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2ème édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Zur Quant en théorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [4] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci* 76, 6062 (1979).
- [5] L. H. Thomas, *the calculations of Atomic fields*, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [6] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [7] J.C.Slater, *the Self-Consistent Field For Molecules and Solids*, Mc Graw - Hill.N. Y (1974).
- [8] M. J. S. Dewar, *The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill Ed., 57 (1969).
- [9] R.G. Parr, *The quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [10] V. Fock, *Z. Ann. Physik.* 62, 795 (1930).
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 864 (1964).
- [13] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B46, 6671 (1992).
- [14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc.*, Vol 26, 376 (1930).
- [18] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed, Wiley (2001).
- [20] J. C. Slater, *Advances in quantum chemistry* 1, 35 (1964).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965).
- [22] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys.* F4, 1170 (1974).
- [23] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [24] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [25] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* 29, 2322 (1984).
- [26] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- [27] S.Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a stepby-step introduction.*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).

- [28] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22:807, (1969).
- [29] D. M. Ceperely and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 566 (1980).
- [30] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23, p 5048 (1981).
- [31] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B.* 50, p 1391 (1994).
- [32] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, p 3098 (1988).
- [34] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, p 13298 (1992).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).
- [36] S.Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [37] J.P.Pedrew and Y.Wang, *Phys.Rev.B* 45, 13244 (1992).
- [38] J.P.Pedrew and A.Zunger, *Phys.Rev.B* 23(10), 5048-5079 (1981).
- [39] Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [40] Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [41] Tran F, Blaha P and Schwars K, *J. Phy. Condens. Matter* 19 (2007) 196208.
- [42] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [43] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem.Phys.* 124 (2006) 154709.
- [44] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem.Phys.* 125 (2006) 249901.
- [45] Aulbur W G, Städele M, and Görling A, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7121
- [46] Faleev S V, Schilfgaard M V and Kotani T, *phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 126406
- [47] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 246403.
- [48] Becke A D and Roussel M R, *Phys. Rev. A* 39 (1989) 3761
- [49] [Slater J C, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385
- [50] Krukau A V, Scuseria G E, Perdew J P and Savin A, *J. Chem. Phys.* 129(2008)124103
- [51] F.Bloch, *Z.Puys.* 52, 555 (1928).
- [52] C.Herring, a new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.*57, 1169-1177 (1940).
- [53] J.C.Phillips and L.Kleinman, *Phys.Rev.Lett.* 116, 287 (1959).
- [54] J.C.Slatter, wave functions in periodic potential, *Phys.Rev.*51, 846-851 (1937).
- [55] O.K.Anderson, lineaire methods in band theory, *Phys.Rev.B*12, 3060-3083 (1975).
- [56] D.R.Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudo-

- potentiels, Phys.Rev.Lett.42, 662-665(1979).
- [57] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [58] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [59] Amel MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
- [60] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001).
- [61] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387(1995).
- [62] K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}*. Physical Review B, **42**(4) 2051-2061 (1990).
- [63] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field gradient tensors of forsterite*. American Mineralogist, **81** 545-549 (1996).
- [64] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler The Hematite (α -Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, 81(5) 1038-1041(1998).
- [65] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz. WIEN2K, An augmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001)

Chapitre III
Dopage de ZnO par les éléments
C, Si, Ge et Sn

III.1. Introduction

Pour améliorer les performances de ZnO, nous pouvons le doper avec différents atomes d'impuretés en remplaçant le zinc ou l'oxygène par différents dopants tels que les éléments du groupe IA [1], groupe IIIA [2]. Les propriétés électriques et optiques de ZnO dopé avec des éléments du groupe IVA sont discutées dans des travaux théoriques et expérimentaux. Ainsi, Haibo et al. [3] ont amélioré expérimentalement ZnO en le dopant au carbone. Par ailleurs, ce matériau présente une constante et forte absorption jusqu'à 800 nm, ce qui peut être utile dans l'application de ce matériau dans le domaine de l'énergie solaire.

G.Y. Yao et al. [4] évaluent théoriquement les propriétés électroniques de ZnO dopé avec le carbone et ont constaté qu'il présentait des caractéristiques conductrices de type p. D'autre part, Luo et al [5] ont étudié théoriquement l'influence du dopage avec le silicium sur les propriétés électriques, optiques et magnétiques des films de ZnO en utilisant la méthode de co-pulvérisation magnétique à courant continu de réactif. On constate que la résistivité des films diminue de $3,0 \times 10^3$ à $6,2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ et la bande interdite augmente de 3,28 eV à 3,52 eV. Chowdhury et al. [6] ont aussi observé que la substitution de O par Si forme des niveaux accepteurs profonds près du sommet de la bande de valence, et ainsi une faible transformation de type p du système peut être réalisée.

En utilisant la technique de l'arc sous vide thermionique Mohammadi gharehbagh et al [7] ont préparé avec succès des films minces de ZnO dopé par germanium revêtus sur des substrats en verre et en PET de bandes interdites optiques respectivement égales à 3,43 et 3,38 eV. De l'autre côté, en utilisant la théorie fonctionnelle de densité, Ying-boLv et al [8] ont estimé l'énergie de transition électronique du ZnO dopé par Ge à une valeur autour de 3,9 eV

Chahmat et al [9], à leur tour ont étudié les effets de Sn sur les propriétés structurales et optiques des films préparés à partir d'une solution non aqueuse par la technique de pulvérisation ultrasonique. Ils sont arrivés à prouver que le ZnO dopé par Sn possède une transmission optique importante supérieure à 380 nm. Munguti et al [10] ont synthétisé par la technique d'évaporation thermique réactive, des films de ZnO dopés par Sn avec une concentration de 4%, ainsi, ils trouvent que la résistivité a atteint sa valeur la plus basse de 23,4 $\Omega \text{ cm}$.

Par ailleurs, nous n'avons trouvé aucune étude comparative entre ces quatre dopants appartenant au groupe IVA, pour cette raison, nous avons focalisé notre travail sur une comparaison des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de ZnO dopé par ces éléments. En appliquant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) dans une première étude pour déterminer le dopant favorable à l'obtention d'un matériau transparent et conducteur, et pourquoi pas doué de bonne performances thermoélectriques.

III.2. Méthodes de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé l'approche FP-LAPW à onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel implémentée dans le code Wien2k [11].

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin jusqu'à $l = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $K_{\max} \times R_{\text{mt}} = 8$ (R_{MT} est le rayon minimum des sphères muffin-tin et K_{MAX} le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque). Pour obtenir de meilleurs résultats, une grille de 64 points K dans la zone de Brillouin (BZ) a été utilisée. L'énergie de coupure pour l'expansion des ondes planes est de $-7,5$ Ry. Les calculs SCF sont effectués avec un critère de convergence de 10^{-4} eV / atome.

Les valeurs du R_{mt} (rayon muffin tin) ont été choisies comme suite : Zn: 1,96 au, O: 1,64 au, C: 1,60 au, Si: 1,74 au, Ge: 1,94 au, F: 1,62 au et Sn: 2,00 au.

D'autre part, ZnO cristallise dans de nombreuses structures métastables telles que Zinc blende, Rock salt et wurtzite (groupe spatial 186, $P6_3/mc$), cette dernière est la plus stable énergétiquement à la température ambiante (*Figure III.3*), pour cela nous avons utilisé dans ce travail, la cellule primitive contenant 2 atomes de Zn occupant les positions (0,333; 0,667; 0) et (0,333; 0,667; 0,5) et 2 atomes de O dans des positions (0; 0; u) (0,667; 0,333; u+0,5), à base de cette dernière nous avons généré une supercellule $2 \times 2 \times 2$ contient 32 atomes répartis comme suit: 16 atomes de Zn et 16 atomes de O. Il faut noter que cette supercellule nous a permis d'étudier toutes les propriétés de ZnO pure et dopé.

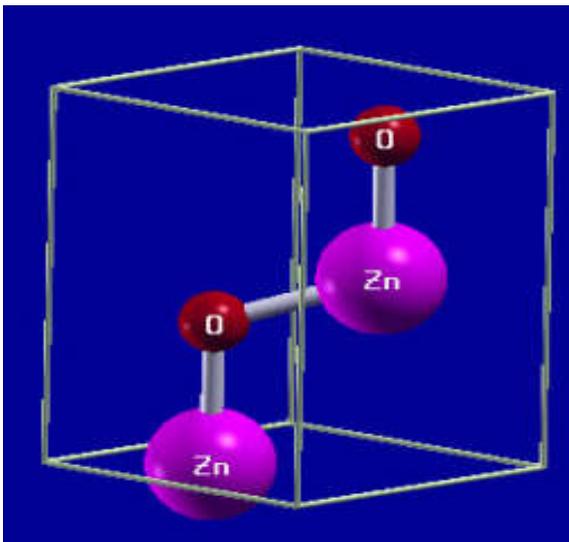


Figure III.1 Structure cristallographique de la cellule primitive de ZnO

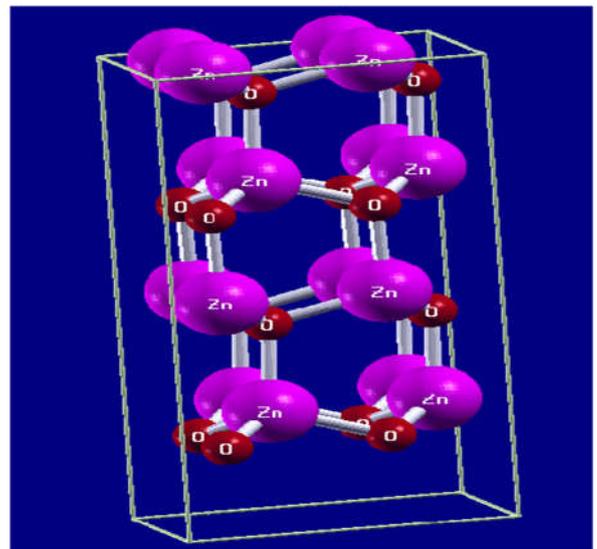


Figure III.2 Structure cristallographique de la supercellule $2 \times 2 \times 2$ de ZnO

Pour créer ZnO dopé avec des éléments du groupe IVA à une concentration de 6,25%, nous avons remplacé un atome d'oxygène par un atome de carbone pour le C: ZnO et par un atome de silicium pour le Si :ZnO. Pour Ge :ZnO et Sn :ZnO, nous avons remplacé un atome de zinc par un atome de germanium et d'étain respectivement.

Les paramètres structuraux ont été calculés pour tous les composés à l'aide de la méthode GGA. L'approximation TB-mBJ a été utilisée pour calculer le reste des propriétés physiques.

Le code BoltzTraP2 basé sur l'approximation du temps de relaxation via l'équation de transport de Boltzmann constitue notre moyen de calcul des propriétés thermoélectriques comme le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ) et la valeur de la figure de mérite (ZT).

Ce code a nécessité une grille de points K très dense, dans notre étude, nous avons utilisé 5000 points k et $n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ comme concentration de porteurs dans l'intervalle de température de 0 à 1200 K.

Quant au programme Gibbs2 [12], il est conçu pour calculer les propriétés thermodynamiques telles que la température de Debye (θ_D), le module de compression (B), la capacité thermique isobare (C_p), le coefficient de dilatation thermique (α) et le paramètre de Gruneisen (γ) dans l'intervalle de température 0 à 1800 K sous des pressions allant de 0 à 35 GPa.

III.3. Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats et les discussions des propriétés structurales, optoélectroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des composés C: ZnO, Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO.

III.3.1. Paramètres structuraux

L'étude des propriétés structurales permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

ZnO cristallise dans la structure de wurtzite caractérisée par trois paramètres a, c et u (paramètre interne), Pour calculer les paramètres de mail de ZnO dopé et non dopé, premièrement nous avons tracé les courbes d'énergie total en fonction de volume pour déterminer le V_0 (Volume de l'état d'équilibre) (Figure III.4)

Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [13] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III. 1})$$

Où B désigne le module de compressibilité

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III. 2})$$

B' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (\text{III. 3})$$

V_0 est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètres a_0 et c_0 du réseau.

E_0 représente l'énergie correspondant au volume V_0

Deuxièmes nous avons tracé les courbes d'énergies en fonction de la variation de rapport (c/a) pour déterminer ce dernier à l'état d'équilibre (**Figure III.5**)

A partir de volume et le rapport (c/a) à l'état d'équilibre nous prouvent calculer les paramètres de réseau à l'état d'équilibre de nos composés.

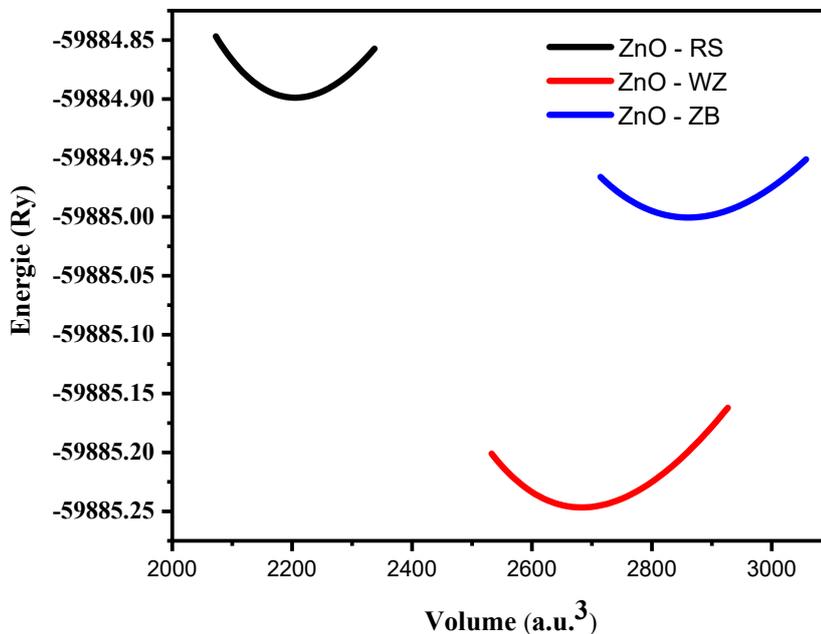


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases cristallographiques de l'oxyde de zinc Zinc blende (ZnO-ZB), Rock salt (ZnO-RS) et wurtzite (ZnO-WZ)

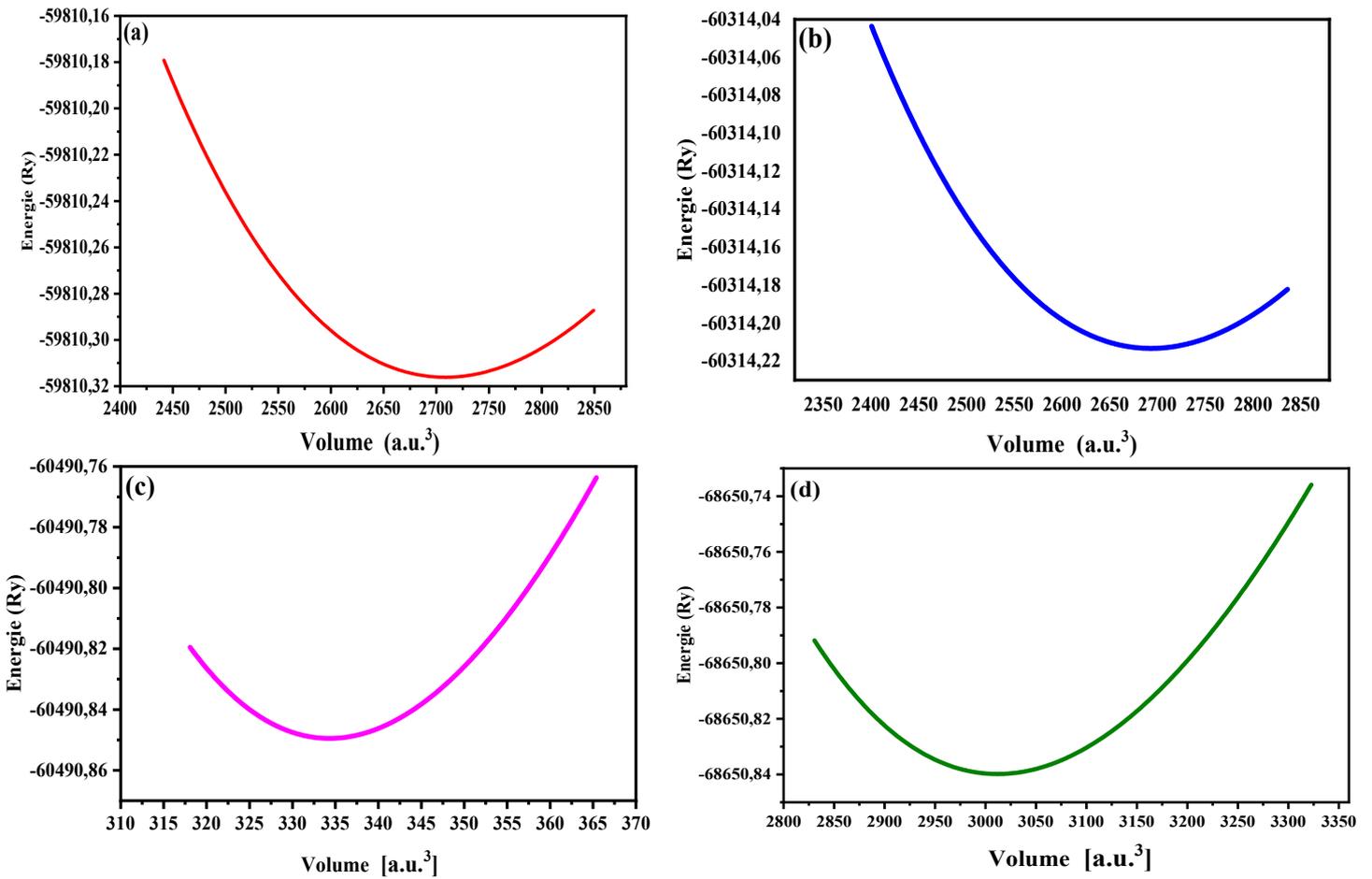
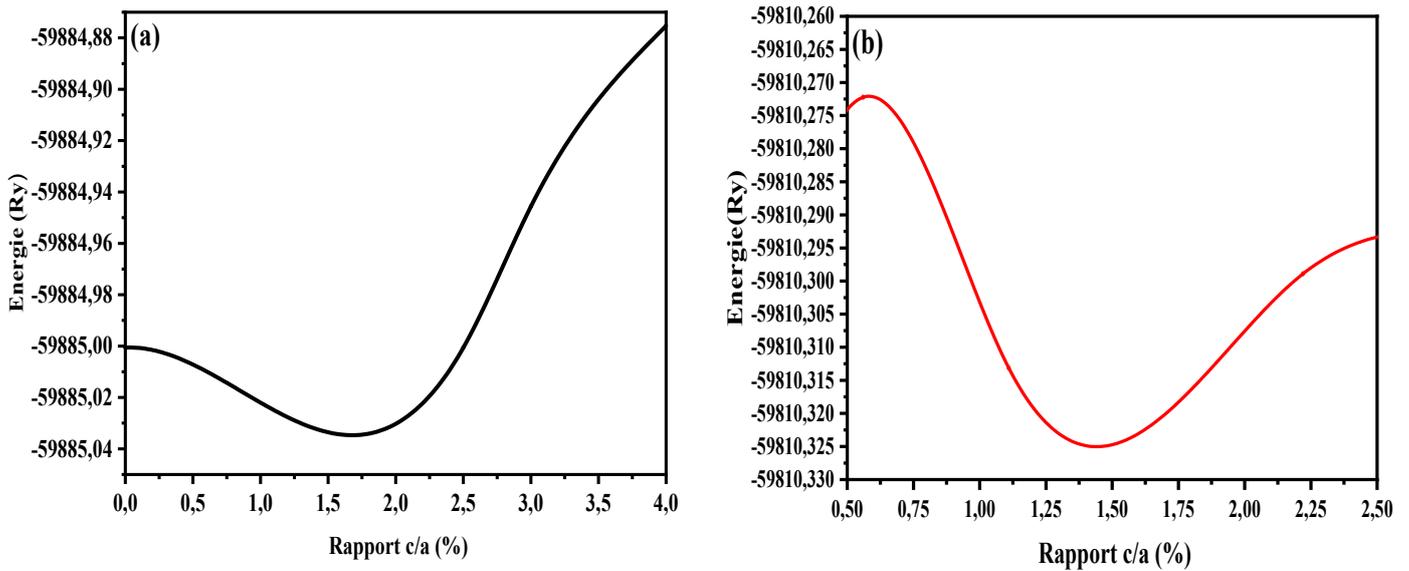


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dopé par (a) C, (b) Si, (c) Ge et (d) Sn.



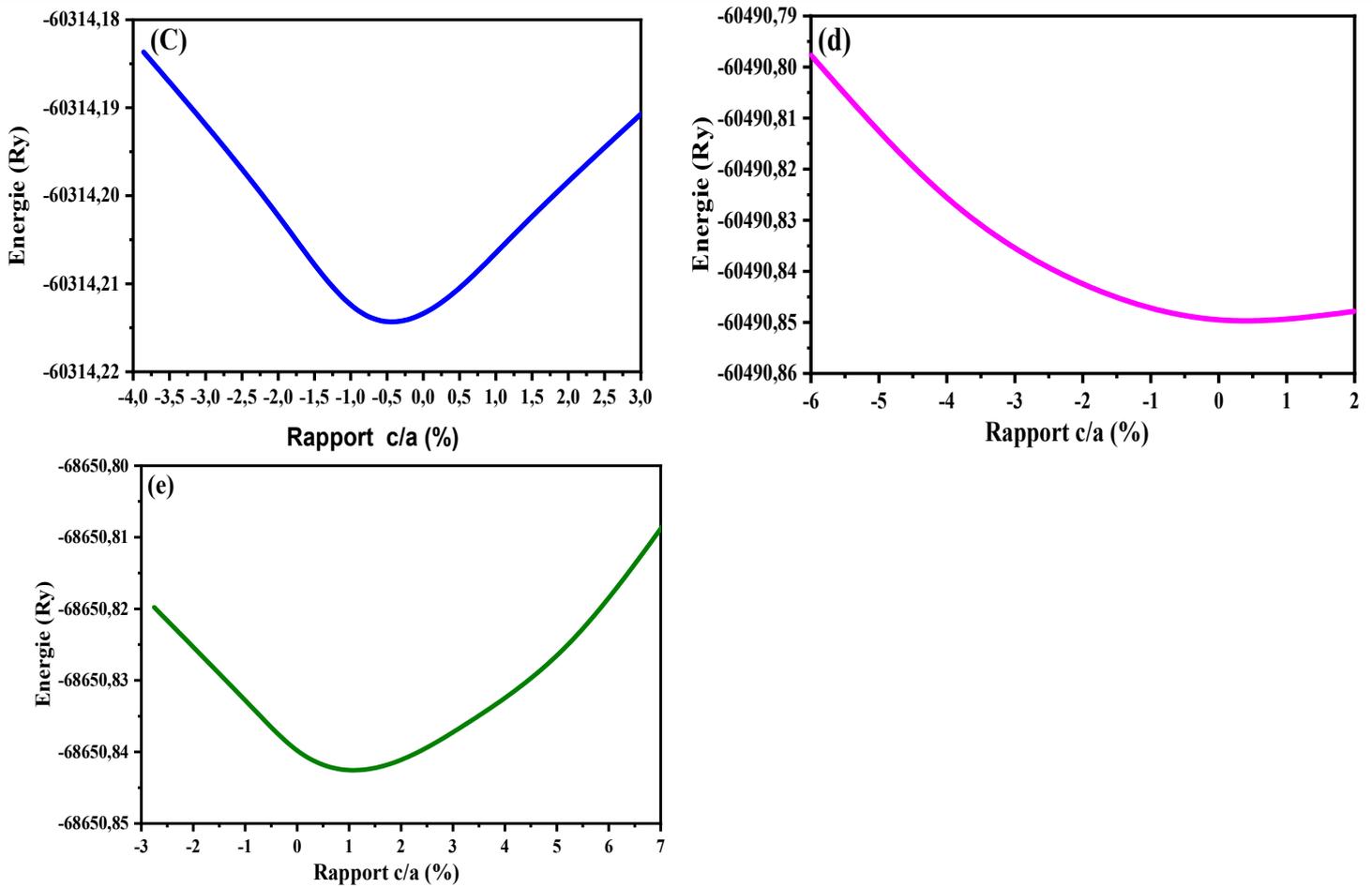


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) pour les composés (a) ZnO pur et dopé par (b) C, (c) Si, (d) Ge et (e) Sn.

Les résultats trouvés après le calcul sont exposés dans le [tableau III.1](#) et comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Tableau III.1: Paramètres du réseau calculés et expérimentales (a , c), paramètre interne (u), le module de compressibilité (B) et le premier dérivé de module de compressibilité (B') de ZnO, C : ZnO, Si : ZnO, Ge : ZnO et Sn : ZnO

Composé		a (Å)	c (Å)	u	B (GPa)	B'
ZnO	Nos résultats	3,356	5,411	0,378	130,83	4,677
	Experimental	3,252 ^a	5,210 ^a	–	–	–
C: ZnO	Nos résultats	3,285	5,336	0,373	127,72	4,416
	Théorique	3,275 ^b	5,364 ^b	–	–	–
	Experimental	3,244 ^c	5,201 ^c	–	–	–
Si: ZnO	Nos résultats	3,309	5,276	0,377	126,26	3,818
	Experimental	3,264 ^d	5,170 ^d	–	–	–
Ge: ZnO	Nos résultats	3,299	5,305	0,376	125,92	4,403
Sn: ZnO	Nos résultats	3,411	5,547	0,379	123,95	4,610
	Expérimental	3,248 ^e	5,188 ^e	–	–	–
		3,285 ^f	5,309 ^f	–	–	–

Ref: ^a[14], ^b[10], ^c[14], ^d[15], ^e[16], ^f[17],

Les paramètres a et c de ZnO pur sont plus grands que ceux de C: ZnO, Si: ZnO et Ge: ZnO, ce qui peut s'expliquer par la différence des tailles des rayons ioniques. Ainsi, un atome O (1,4 Å) est remplacé respectivement par les atomes C (0,16 Å) et Si (0,4 Å) dans C: ZnO et Si: ZnO alors que dans Ge: ZnO un atome Zn (0,74 Å) est substitué par un atome Ge (0,53 Å). Le paramètre interne u optimisé a confirmé cette hypothèse qui passe de 0,378 pour le ZnO pur à respectivement 0,373 ; 0,377 et 0,376 pour le ZnO dopé par C, Si et Ge comme le montre le [tableau III.1](#).

La valeur du rayon ionique de Sn (0,69 Å) est plus petite que celle de Zn (0,74 Å) mais les paramètres a et c de Sn-ZnO sont plus grands que ceux de ZnO non dopé, cette contradiction de l'hypothèse précédente peut être expliquée par la nature de l'élément Sn. Sn est un élément multivalent, l'interaction répulsive entre les électrons produits dans Sn-ZnO augmente et, à son tour, les paramètres du réseau augmentent également. [17].

D'autre part, la stabilité de ces composés a été aussi étudiée en calculant leurs énergies de formation. L'énergie de formation (E_F) peut être définie comme :

$$E_F(X - ZnO) = E(X - ZnO) - [E_{perfect}(ZnO) + E(X) - E(Zn)] \quad (III. 4)$$

$E(X - ZnO)$: L'énergie totale de la supercellule ZnO dopé par X, $E_{ZnO_{parfait}}$: L'énergie totale de la supercellule ZnO pur, $E(Zn)$ et $E(X)$ sont respectivement les énergies totales par atome de Zn et de X dans leurs états de référence. Les énergies de formation calculées de ZnO, C:ZnO, Si: ZnO, Ge :ZnO et Sn:ZnO sont respectivement -2,45 ; -1,88 ; -0,13 ; -1,11 et -4,58 eV/f.u. Ces résultats montrent que ZnO pur et dopé ont des énergies de formation négatives et donc sont stables.

III.3.2. Structure de bande

Nous comparons la structure de bande calculée de nos composés ZnO non dopé, C: ZnO, Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO pour déterminer l'effet de chaque dopant sur leurs propriétés électroniques. La [figure III.6](#) montre la structure de bande calculée où le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

Le ZnO non dopé a une bande interdite directe, qui apparaît clairement au point central Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite mesurée en ce point entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est de 2,89 eV, une valeur proche de l'expérimentale 3,37 eV [1].

C: ZnO garde son aspect de semi-conducteur d'une bande interdite directe égale à 2,31 eV. Ce qui est en bon accord avec les données expérimentales (2,69 eV) [18]. Comparé au ZnO non dopé, les structures de bande de Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO montrent des changements remarquables de la structure électronique.

Dans cette situation, les électrons occupant le niveau le plus bas de la bande de conduction font décaler le niveau de Fermi (E_F) vers la bande de conduction en attribuant des caractéristiques

métalliques typiques de type n à ces composés. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux [19-21].

Lorsqu'un électron est excité, pour passer de la bande de valence aux états de la bande de conduction, les états occupants, le bas de la bande de conduction, constituent une barrière supplémentaire qui s'ajoute au gap (bande interdite) du matériau. Ceci provoque un élargissement du gap optique, connu sous l'effet Moss-Burstein [22,23].

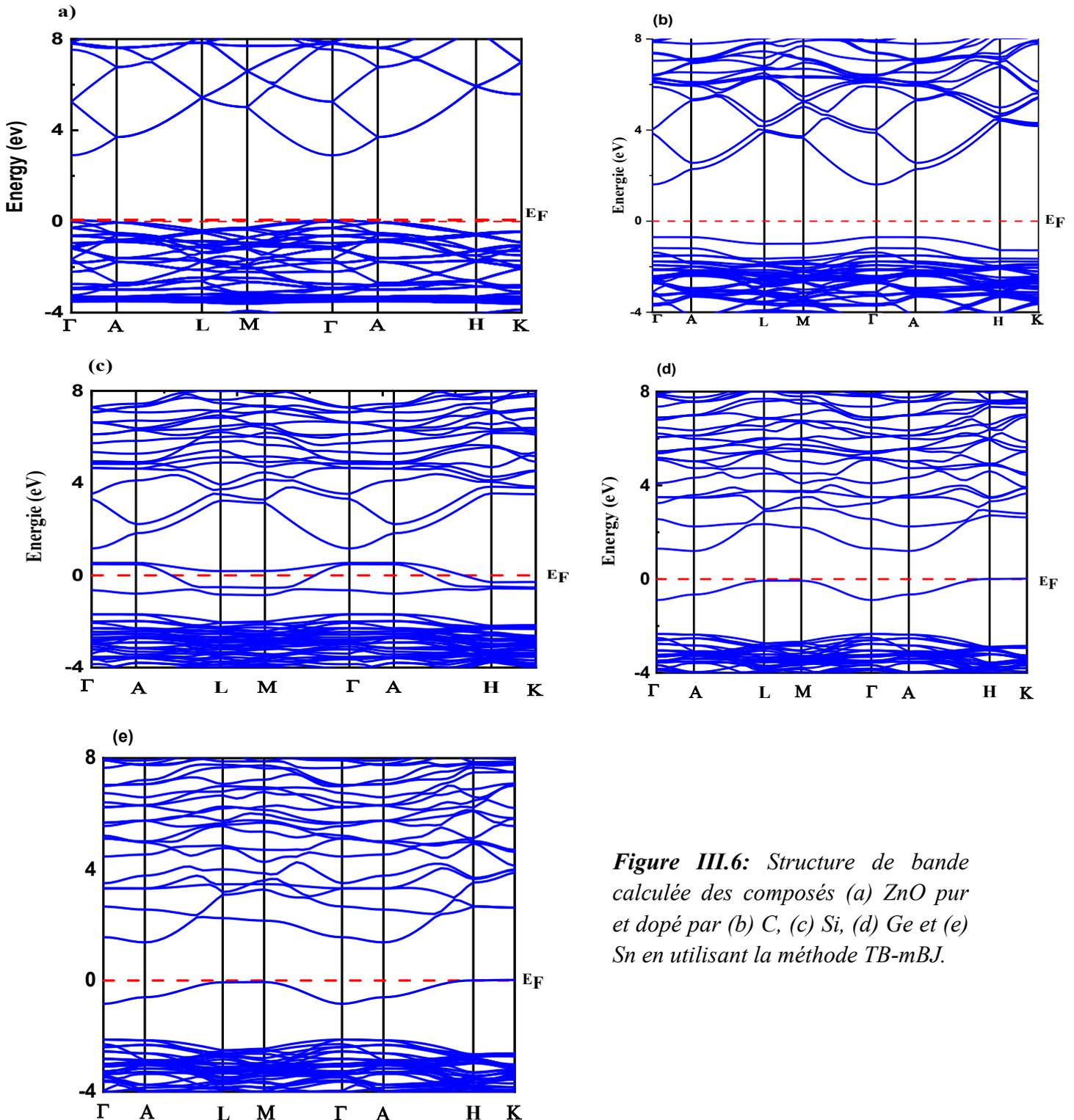


Figure III.6: Structure de bande calculée des composés (a) ZnO pur et dopé par (b) C, (c) Si, (d) Ge et (e) Sn en utilisant la méthode TB-mBJ.

Tableau III.2: Energie de gap, type de gap et le type de conductivité de ZnO, C : ZnO, Si : ZnO, Ge : ZnO et Sn : ZnO.

Le composé		Type de gap	Energie de gap (eV)	Type de conductivité
ZnO	Nos résultats	Direct	2,89	n
	Experimental		3,0^a	
C: ZnO	Nos résultats	Direct	2,31	n
	Théorique		2,69^b	
Si: ZnO	Nos résultats	Direct	0,62	n
	-	-	-	-
Ge: ZnO	Nos résultats	Indirect	1,20	n
	Experimental			
Sn: ZnO	Nos résultats	Indirect	1,37	n
	Expérimental			

Ref: ^a[8], ^b[19]

III.3.3. Densité d'état

Par la suite, nous avons calculé les densités partielles et totales d'états (PDOS et Total DOS) de ZnO pur et dopé par l'approximation TB-mBJ comme il est illustré sur la *figure III.7*. On observe dans la bande de valence de ZnO pur deux régions, la première entre 0 et -5 eV formée par O-2p et Zn-3d et la seconde formée par des O-2p situés entre -17 et -20 eV. Les orbitales Zn-4d et O-2p formaient la bande de conduction.

Généralement, ces orbitales sont présentes dans tous les cas de ZnO dopé avec peu de modifications d'énergie ($E-E_F$) et d'intensité telle que Zn-3d qui se déplace vers la région d'énergie supérieure, -5 eV en ZnO pur à -7,5 eV pour tous les ZnO dopés en raison de l'effet de couplage entre le Zn-3d et l'orbitale s des dopants, et nous pouvons voir l'intensité de cette orbitale devenir faible dans le cas de C: ZnO.

Lorsque nous comparons le ZnO non dopé avec celui dopé (Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO), nous trouvons qu'un nouveau pic étroit existant dans les bandes de valence entre -8 et -10 eV résultant des orbitales s des éléments Si, Ge et Sn. Pour C: ZnO, ce pic est localisé à -13 eV. A travers le DOS et le PDOS des matériaux Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO, nous constatons que les orbitales Si-3p, Ge-4s et Sn-5s apparaissent respectivement dans la bande de valence près du niveau d'énergie de Fermi.

D'autre part, on remarque que les orbitales Si-s, Ge-s, C-s et Sn-d prédominent dans la bande de valence. Les densités d'états électroniques de C:ZnO, Si :ZnO, Ge:ZnO et Sn :ZnO présentent des DOS nulles au voisinage du niveau de Fermi dans les bandes de valence ce qui conduit à dire que ces composés sont des semi-conducteurs de type n.

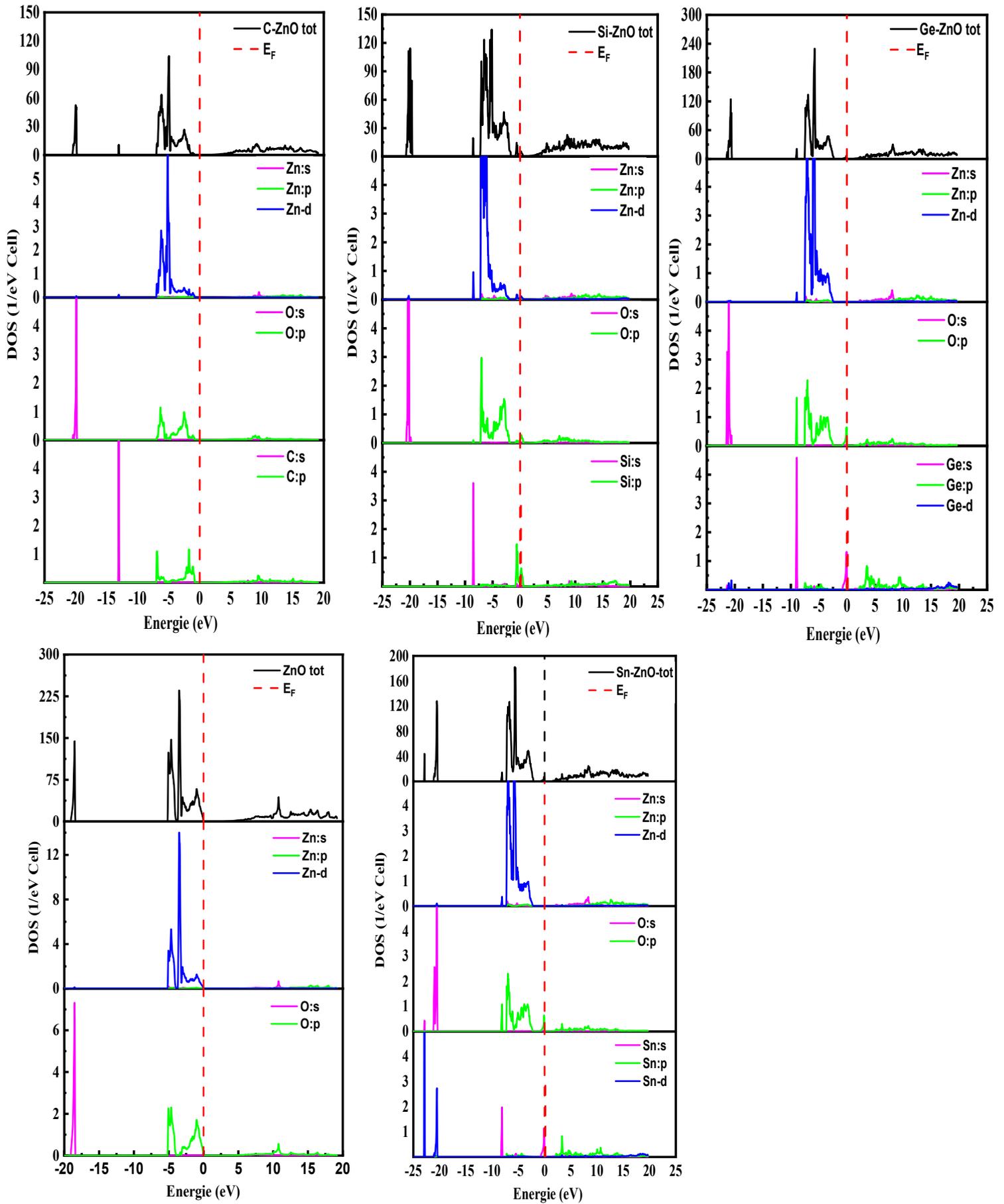


Figure III.7: Densité d'état des composés de ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

III.3.4. Propriétés optiques

Le comportement de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence est utilisé pour éclaircir les propriétés électroniques. Dans le cas d'un champ dynamique, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est exprimée par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.5})$$

La fonction diélectrique complexe dépendante de la fréquence (ω) est directement liée à la structure de la bande d'énergie des matériaux. La mesure du coefficient d'absorption permet de calculer la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe. En revanche, la partie réelle de cette fonction, $\varepsilon_1(\omega)$, peut être déterminée à partir de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers – Krönig [24]. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ exprime l'énergie perdue sur un intervalle de fréquences résultant de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés [25]. La partie imaginaire du ZnO pur et dopé est représentée sur la *figure III.8*.

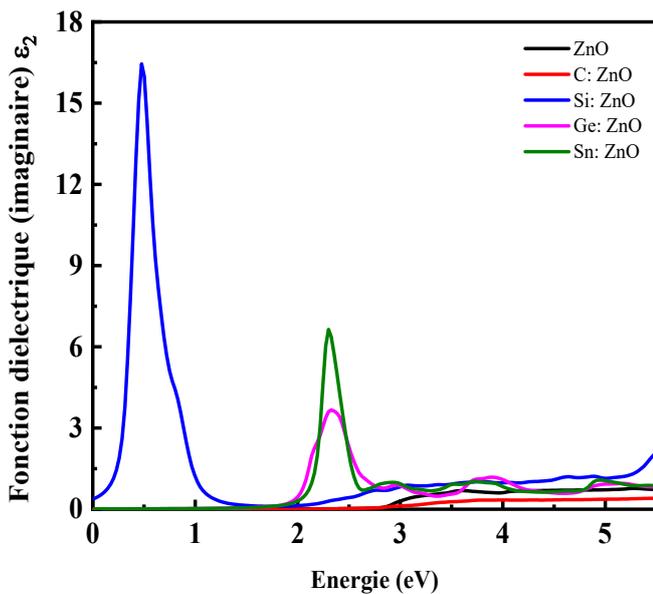


Figure III.8: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés ZnO pur et dopé par C, Si, Ge et Sn en fonction de

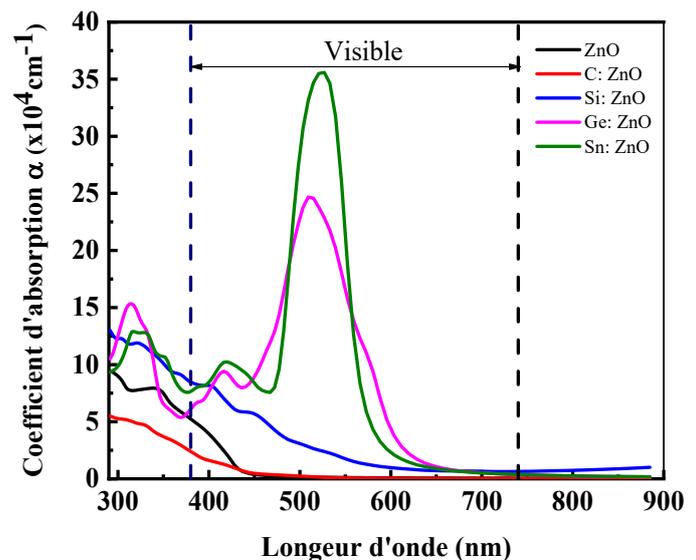


Figure III.9: Variation du coefficient d'absorption des composés ZnO pur et dopé par C, Si, Ge et Sn en fonction de la longueur d'onde.

Comme présenté sur la figure III.8, le bord de la partie imaginaire de ZnO correspond à la première transition se produisant à 2,87 eV entre les états Zn-4s et O-2p et à 2,59 eV entre C-2p et Zn-3s pour C: ZnO, ces valeurs correspondent aux énergies des bandes interdites. Pour Si: ZnO, le bord de la partie imaginaire apparaît vers 1,97 eV. Il peut être attribué à la transition entre Si-2p et les états

inoccupés de la bande de conduction formée par Zn-4s et Zn-4p, par contre, pour Ge: ZnO et Sn: ZnO, nous avons noté que la présence de deux pics situés respectivement à 1,64 et 1,75 eV, en raison de la transition directe entre Ge-4s, Sn-5s et les états inoccupés Zn-4s et Zn-4p.

Le coefficient d'absorption α (λ) décrit l'atténuation d'intensité de la lumière traversant un matériau. Il peut être compris comme la somme des sections transversales d'absorption par unité de volume d'un matériau pour un trajet optique [26]. Pour cela nous calculons le coefficient d'absorption de ces composés afin d'étudier l'effet de chacun des dopants sur l'absorption de ZnO.

On note une faible absorption dans le domaine visible de la lumière pour ZnO, C: ZnO et Si: ZnO dopés (*figure III.9*). Par contre Ge: ZnO et Sn: ZnO, présentent une forte absorption dans laquelle les coefficients d'absorption augmentent pour atteindre respectivement les valeurs maximales de 24,66 et 35,58 10^4 cm^{-1} . On peut interpréter cette absorption par la transition directe entre les états Ge-4p, Sn-5p et les états inoccupés Zn-4s et O-2p. Il est clair, que ZnO dopé par C est le plus transparent de tous les autres matériaux.

Il faut ajouter aussi que l'énergie de la bande interdite optique directe peut être calculée à partir de la formule de Tauc [27] en extrapolant la région linéaire des spectres $(\alpha h\nu)^2$ comme il est indiqué dans la *figure III.9*:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III. 6})$$

où

α est le coefficient d'absorption de chaque composé, $h\nu$ exprime l'énergie du photon, A est une constante et E_g représente l'énergie de la bande interdite.

A partir des résultats illustrés par la *figure III.10*, nous avons constaté que ZnO non dopé a un gap optique égal à 2,90 eV. Cette valeur augmente à 3,10 eV pour C: ZnO et diminue respectivement à 2,84 ; 2,46 et 2,02 eV pour Sn: ZnO, Si: ZnO et Ge: ZnO.

La réflectivité (R) est un autre important paramètre optique caractérisant la réflexion de la lumière par la surface du matériau optique. La connaissance de ce paramètre est très importante pour les applications dans les dispositifs optiques tels que les cristaux photoniques.

La réflectivité est calculée à partir de la formule suivante:

$$R(\omega) = \frac{(\eta - 1)^2 + k^2}{(\eta + 1)^2 + k^2} \quad (\text{III. 7})$$

où η et k désignent respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction complexe de l'indice de réfraction, elles sont connues aussi sous les noms: indice de réfraction et indice d'extinction.

La réflectivité en fonction de la longueur d'onde est présentée sur la *figure III.11*. On voit clairement, que tous les composés présentent une réflectivité inférieure à 10% dans le domaine ultra-

violet, tout en restant stable pour ZnO et C: ZnO (moins de 6%) dans la zone visible et commence à décroître à partir de 470 nm pour Ge: ZnO et Sn: ZnO. Une augmentation de la réflectivité à partir de 450 nm est observée pour Si: ZnO. D'autre part, deux pics en région visible traduisent un maximum de réflectivité, le premier à 539 nm d'une valeur estimée à 19% attribué à Ge: ZnO et le second à 530 nm avec 29% de réflectivité pour Sn: ZnO. Il est donc clair, que c'est le matériau Sn: ZnO qui réfléchit la lumière visible mieux que les autres.

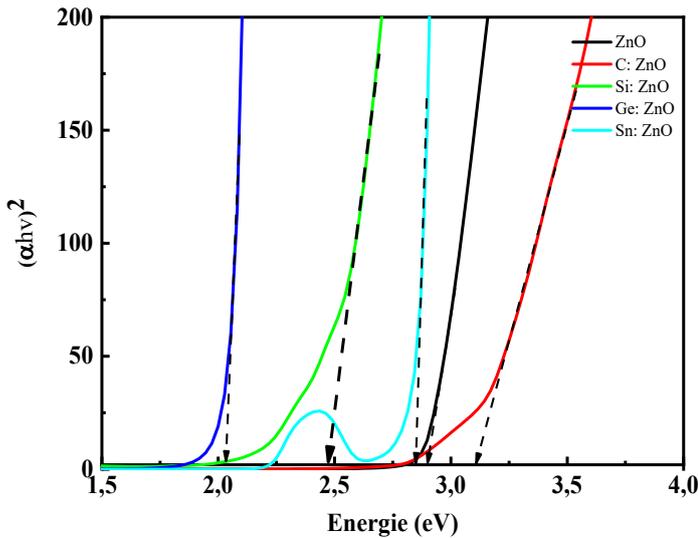


Figure III.10: Bande interdite optique des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

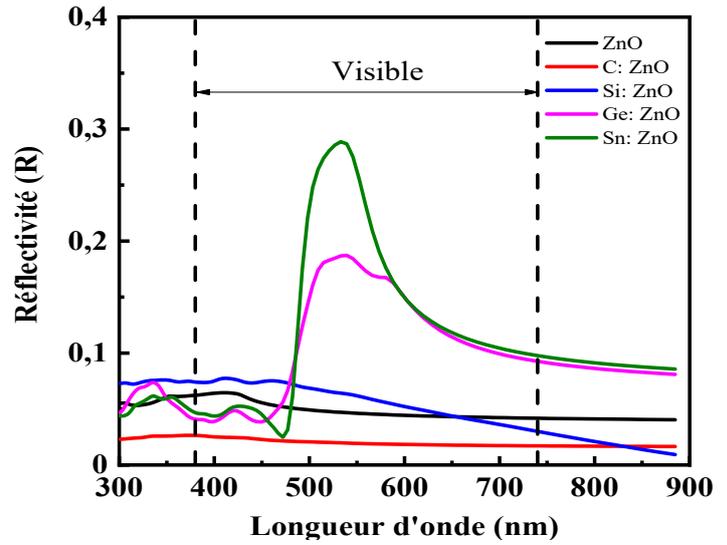


Figure III.11 : Variation de la réflectivité (R) en fonction de la longueur d'onde des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

L'indice de réfraction $\eta(\omega)$ considéré comme un autre important paramètre, nous aide à décrire le comportement de la lumière dans les matériaux. Il a été calculé en utilisant à la fois les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique selon la relation suivante :

$$\eta(\omega) = \left[\epsilon_1 + \sqrt{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (\text{III. 8})$$

L'indice de réfraction ($\eta(\omega)$) des composés étudiés autant que fonction de l'énergie des photons est présenté sur la **figure III.12**. Les indices de réfraction de ZnO et C: ZnO restent respectivement stables à des valeurs de 1,6 et 1,3 dans les trois régions de longueurs d'onde infrarouge, visible et ultraviolet. Le matériau Si: ZnO présente un indice de réfraction de 1,66 entre 300 et 500 nm puis diminue jusqu'à 1,2 à 900 nm. Quant aux Ge: ZnO et Sn: ZnO, on note une légère diminution de la valeur de l'indice de réfraction dans les deux régions UV et IR, à l'inverse, dans la zone visible, où l'on constate une diminution, suivie d'une forte montée entre 440 et 740 nm, surtout pour Sn: ZnO dont on peut lui réserver des applications photoniques.

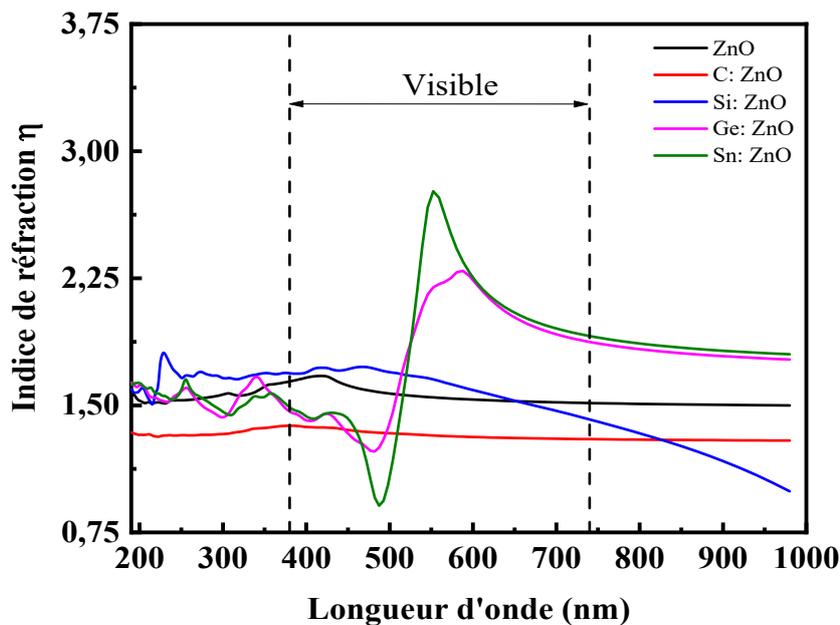


Figure III.12: Variation de l'indice de réfraction (η) en fonction de la longueur d'onde des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

III.3.5. Propriétés thermoélectriques

La performance thermoélectrique potentielle des matériaux étudiés est évaluée par le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ) et la valeur de la figure de mérite (ZT).

Dans l'hypothèse où le temps de relaxation τ est indépendant de la direction, le coefficient de Seebeck est indépendant de τ et peut donc être calculé sur une échelle absolue. Dans la présente étude, nous utilisons un temps de relaxation constant. La validation de cette approche a été utilisée dans plusieurs études [28, 29]. Le temps de relaxation étant inconnu pour les matériaux étudiés, nous n'étudions que les conductivités électrique (σ/τ) et thermique (κ/τ) rapportés à l'unité de temps. Il est théoriquement connu qu'un bon matériau thermoélectrique a une valeur ZT élevée proche de 1.

L'étude thermoélectrique consistait à étudier l'effet de la température entre 100 et 1200 K, sur le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ) et la figure de mérite (ZT) (voir *Figure III.13*).

Le coefficient Seebeck, qui est un paramètre directement lié à la densité d'état, présente des valeurs négatives dans l'intervalle choisi de température (voir *figure III.13a*), indiquant que les matériaux sont de type n et que les porteurs de charges sont des électrons, Par comparaison, Ge: ZnO possède le coefficient de Seebeck le plus élevé.

Un autre critère important pour un oxyde conducteur transparent est sa conductivité électrique.

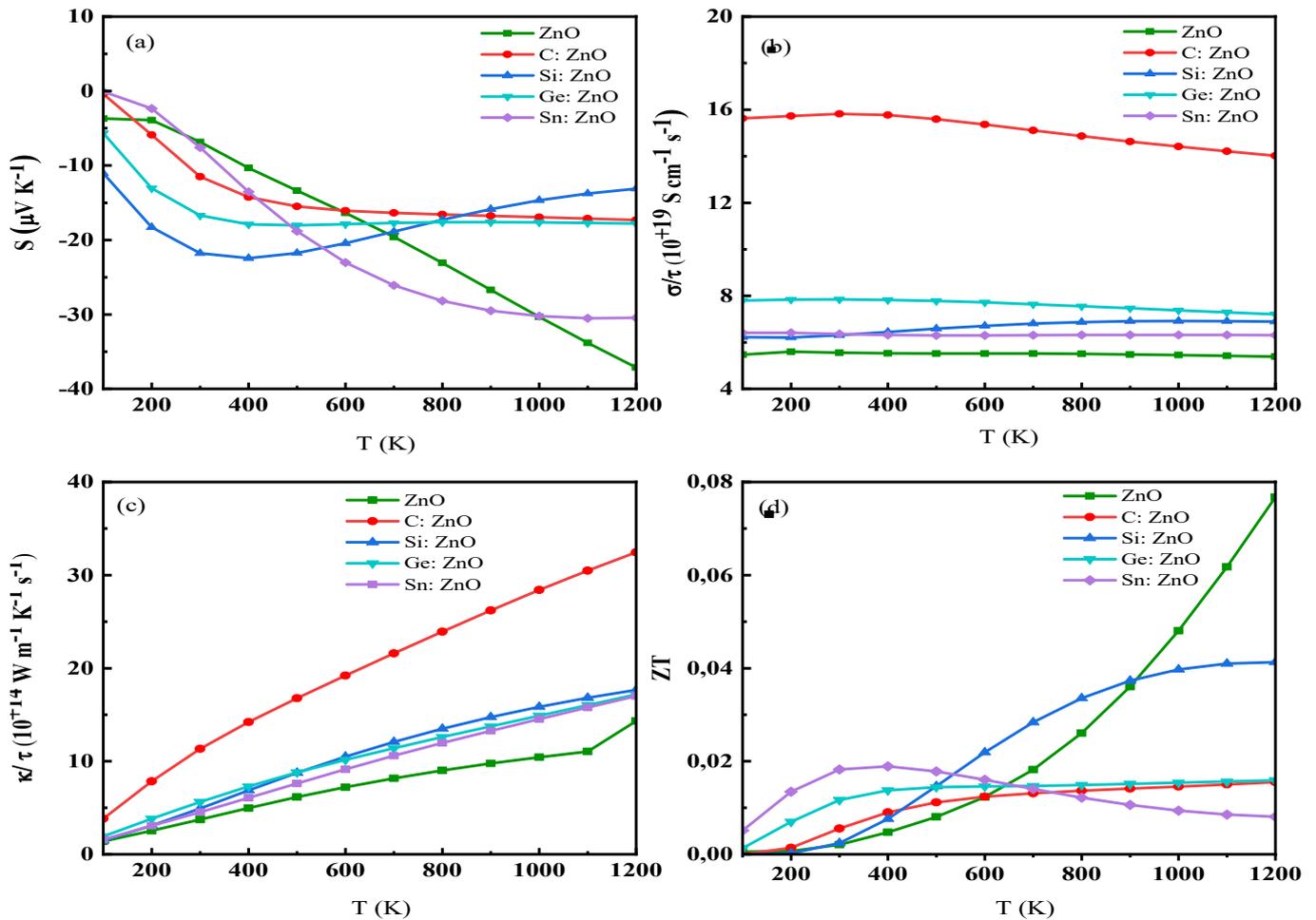


Figure III.13 : Variation de (a) Coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) figure de mérite en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

Un bon matériau transparent doit avoir une conductivité électrique élevée pour conduire le porteur de charge avec une résistivité de contact minimale.

A partir de la [figure III.13b](#), on observe une augmentation de la conductivité électrique avec la température pour les matériaux C: ZnO et Sn: ZnO, alors que ZnO, Si: ZnO et Ge: ZnO montrent l'inverse, bien que ce dernier reste le plus conducteur par rapport aux autres sur tout l'intervalle de température. Par contre la conductivité thermique, présentée sur la [figure III.13c](#), augmente avec la température pour tous les matériaux utilisés. L'augmentation de ce paramètre avec la température, fait diminuer les performances thermoélectriques.

Le dernier paramètre, qui englobe les paramètres thermoélectriques cités précédemment est la figure de mérite (ZT). A travers la [figure III.13d](#), on remarque que ce paramètre augmente avec la température, pour tous les matériaux étudiés pour atteindre une valeur maximale de 0.29 exclusivement pour Ge: ZnO. Ce dernier demeure le matériau le plus performant en termes des

propriétés thermoélectriques. On peut conclure, que le dopage de ZnO par le germanium fait augmenter ces performances thermoélectriques.

III.3.6. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont étroitement liées à leurs propriétés vibrationnelles, ne fournissent pas uniquement des indications sur le comportement de leur réseau atomique, mais fournissent également des informations essentielles pour les applications technologiques. L'étude de ces propriétés est donc nécessaire pour déterminer les bonnes conditions d'initiation et de maintien de la qualité de la croissance cristalline d'une part et l'évaluation de leur comportement spécifique dans des conditions extrêmes telles que la haute pression et la température, d'autre part. Ainsi, le modèle de Debye quasi-harmonique est utilisé pour calculer ces propriétés thermodynamiques.

Pour déterminer le comportement spécifique de nos matériaux sous hautes pression et température, nous étudions les propriétés thermodynamiques telles que le module de compressibilité (B), la température de Debye (θ_D), la capacité calorifique isobare (C_p), le coefficient de dilatation thermique (α) et le paramètre de Grüneisen (γ) dans l'intervalle de température 0 - 1800 K à différentes valeurs de pression (0–35 GPa). Le module de compressibilité (B) est une mesure de la force de couplage moyenne entre les atomes voisins. Le module de compressibilité et sa dépendance de la température à différentes valeurs de pression est illustrée sur la *figure III.14*. On remarque que les valeurs relatives à ce paramètre diminuent légèrement avec la température dans l'intervalle choisi de pressions.

Lorsque nous comparons le module de compressibilité de ZnO dopé à celui de ZnO pur, nous constatons que tous les dopants ont abaissé légèrement ce paramètre dans toute la gamme de pression et de température.

La température de Debye θ_D est un autre paramètre d'importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye (θ_D) fait distinguer le comportement des phonons entre la mécanique quantique et les méthodes classiques. Elle correspond à la limite supérieure de la fréquence des phonons dans un cristal à basse température.

La figure III.15 montre que la température de Debye est presque constante dans l'intervalle 0 à 100 K, puis diminue linéairement avec la température pour $T > 200$ K à une pression donnée. Étant donné que la vibration des atomes dans le cristal augmente avec la température, la vitesse moyenne des phonons diminue, par conséquent, la température Debye décroît.

On constate aussi que ce paramètre augmente avec la pression. En particulier, les températures de Debye calculées à pression nulle et à température ambiante des composés ZnO, C: ZnO, Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO sont respectivement de 518 K ; 516,3 K ; 519,1 K ; 511,5 K et 500K.

En toute évidence, ces composés présentent des températures de Debye voisines. Robie et al [30] ont mesuré la température de Debye du ZnO pur à 25 °C, elle est équivalente à 440 K, une valeur proche de notre résultat.

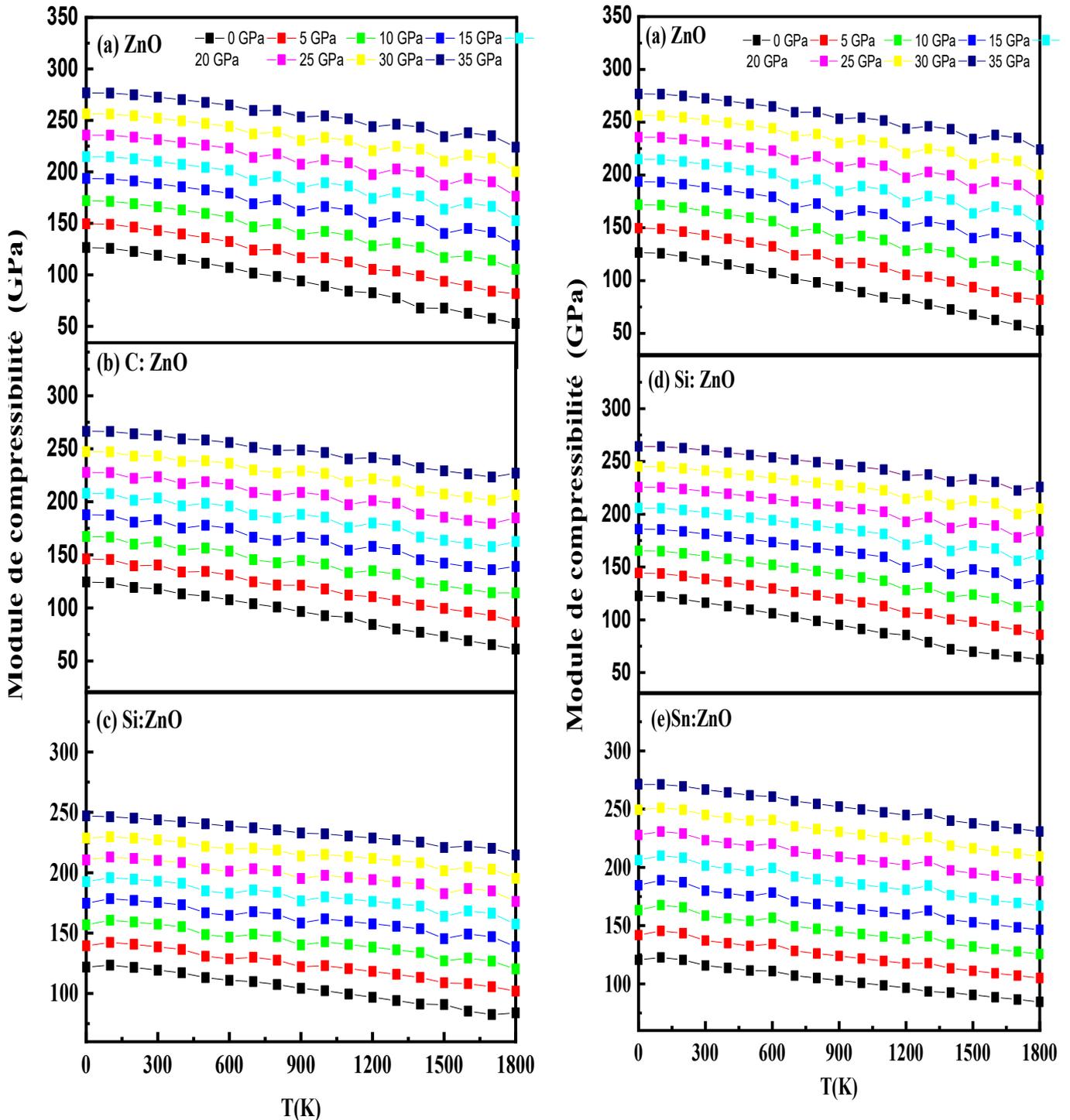


Figure III.14: Variation du module de compressibilité en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

Les capacités calorifiques isobares C_p versus T à différentes pressions pour les composés ZnO pur et ZnO dopé sont illustrées sur la **Figures III.16**. Il est bien connu que la capacité calorifique isobare augmente avec la température, en raison des vibrations thermiques des phonons.

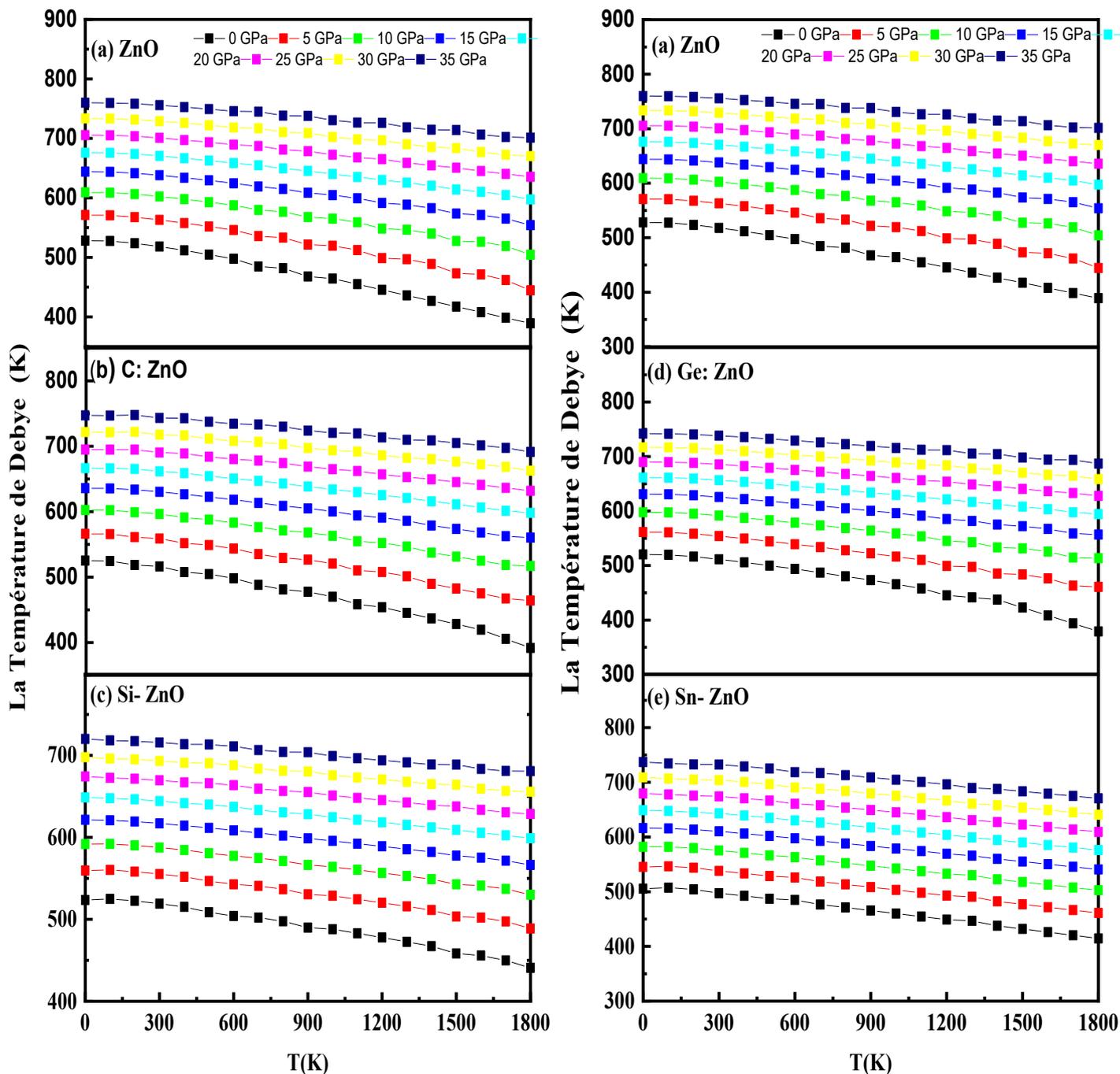


Figure III.15: Variation de la Température de Debye en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

On observe que C_p augmente avec la température à des intensités différentes selon l'intervalle de température.

Dans la littérature, nous trouvons que C_p de ZnO pur est égal à $41,09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $298,15 \text{ K}$ [31], cette valeur est proche de la nôtre ($44,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Les capacités calorifiques isobares de C: ZnO, Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO à la température ambiante, sont respectivement 44,56 ; 44,08 ; 44,67 et 44,89 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

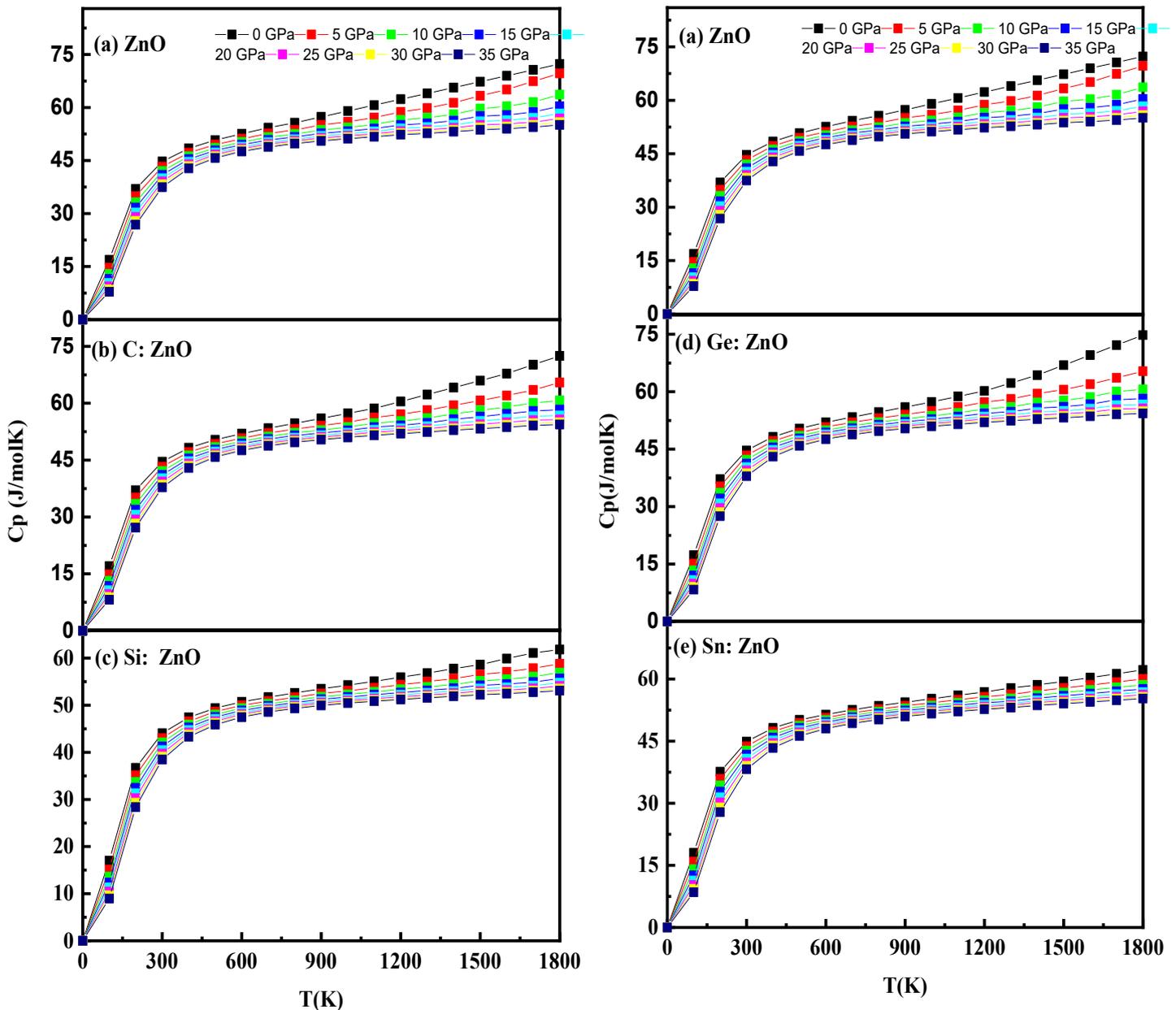


Figure III.16: Variation de la capacité calorifique isobare en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

Le coefficient de dilatation thermique α à différentes températures et différentes pressions est exposé sur la [Figure III.17](#). Nous avons observé que ce paramètre augmentait fortement avec la température car lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, il se met à vibrer et donc son rayon atomique devient plus grand, par contre la pression joue un rôle opposé à la température.

Le coefficient de dilatation thermique de ZnO pur est égal à $33,1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ une valeur proche de la valeur expérimentale $29,2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [32]. Quant au ZnO dopé par C, Si, Ge et Sn, il présente à la température ambiante, les valeurs respectives : $31,2 \times 10^{-7}$; $25,4 \times 10^{-7}$; $31,3 \times 10^{-7}$ et $29, \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

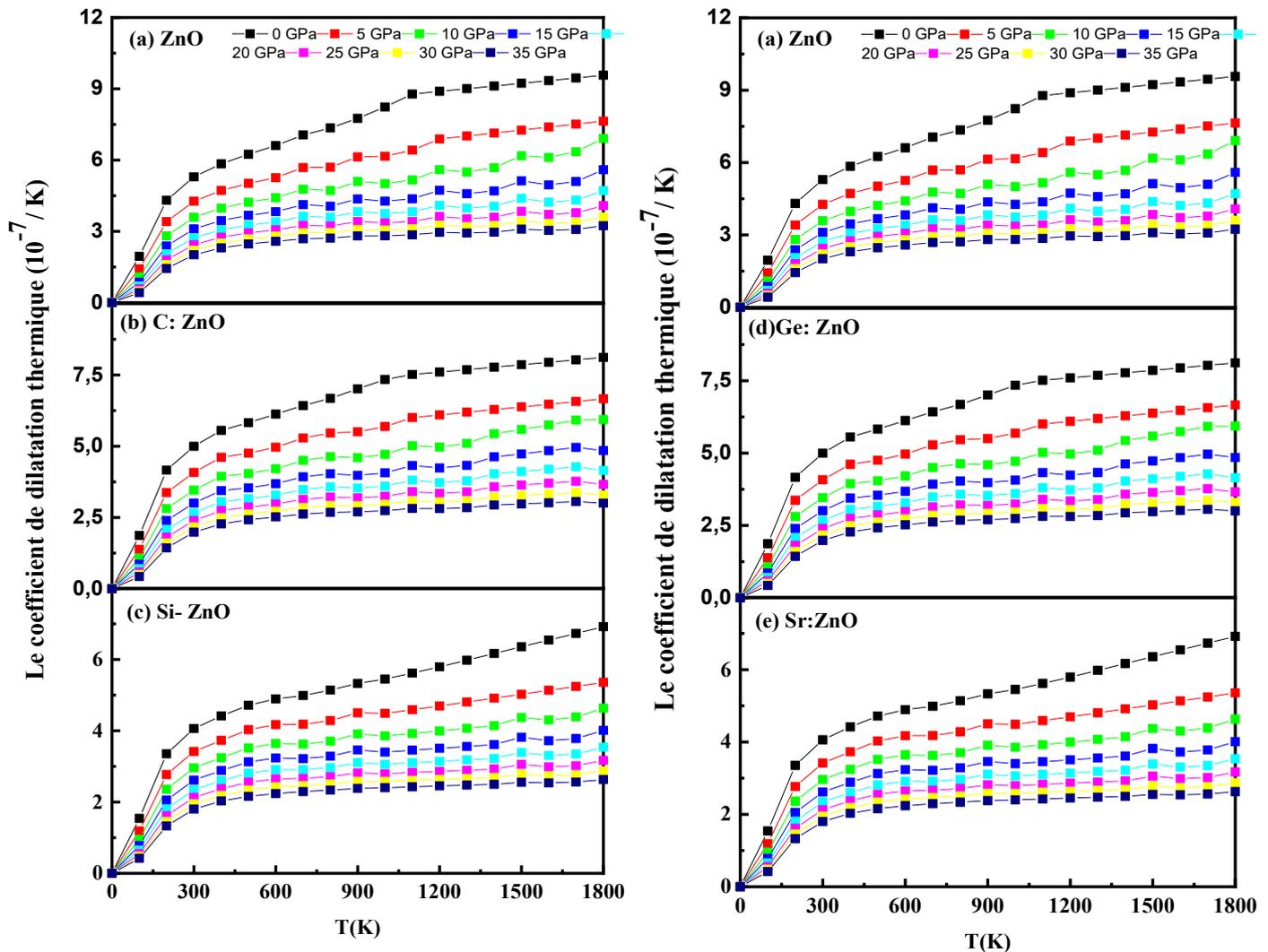


Figure III.17: Variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

Le paramètre de Grüneisen γ est un paramètre physique très important, il exprime la modification de la vibration d'un réseau cristallin résultant d'une augmentation ou d'une diminution de volume avec le changement de température et de pression [33]. Il est lié à l'anharmonicité et à la diffusion des phonons.

A partir de la [figure III.18](#), on observe que γ diminue considérablement avec une augmentation de la pression à une température donnée pour les matériaux étudiés. D'autre part, γ augmente moins rapidement avec l'augmentation de la température. Serrano et al. [33] ont calculé le paramètre de

Grüneisen γ de ZnO pur par DFT+ LDA, ils le trouvent égal à 2,03, cette valeur est proche de notre résultat (2,22). Les paramètres de Grüneisen de C:ZnO, Si:ZnO, Ge:ZnO et Sn:ZnO à la température ambiante sont respectivement égaux à 2,09 ; 1,77 ; 2,08 et 2,02.

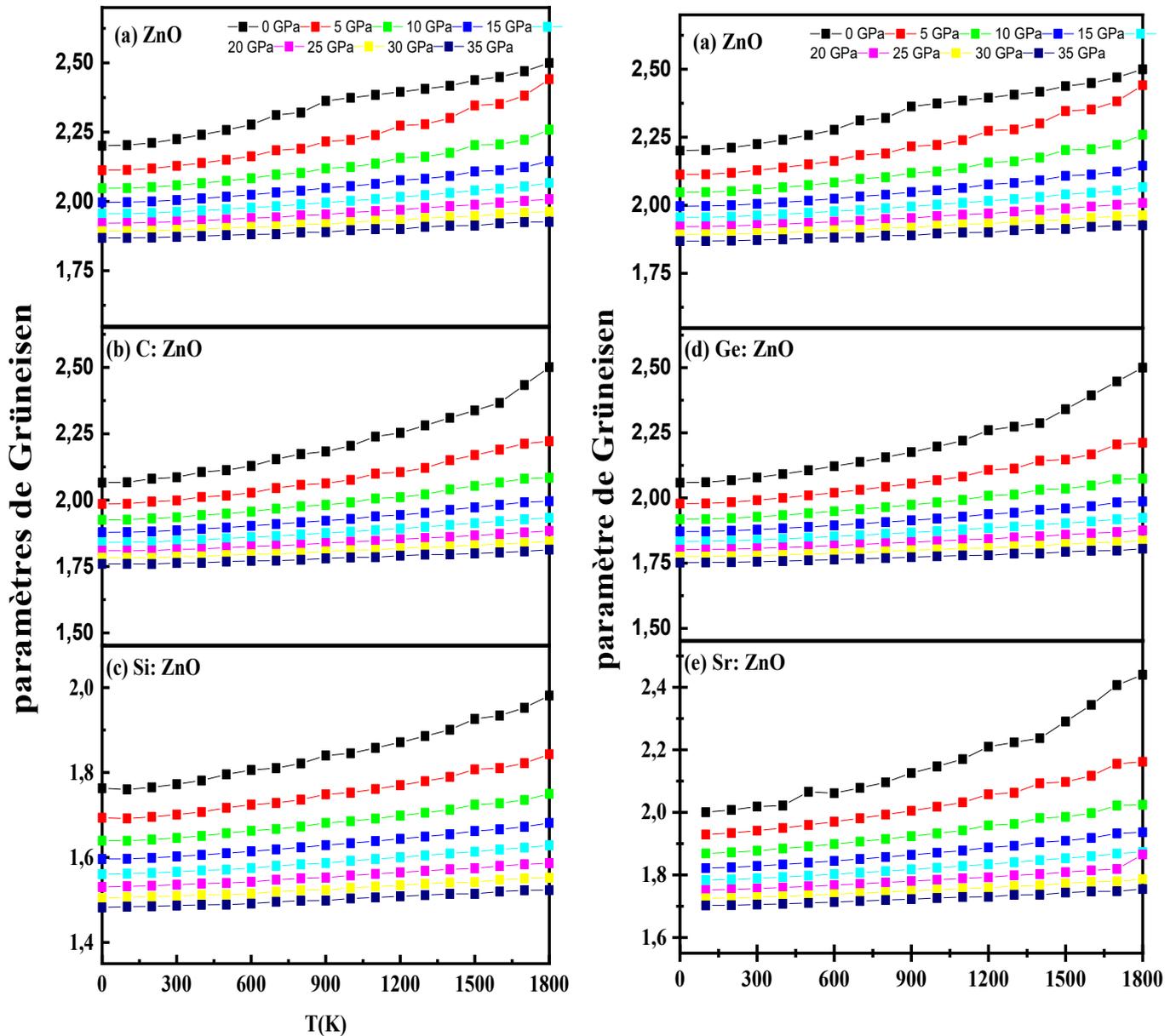


Figure III.18: Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température des composés ZnO pur et dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn.

References

- [1] E. C. Lee and K. J. Chang, *Physical Review B* **70** (2004)115210.
- [2] M. Khuili, N. Fazouan, H. AbouEl Makarim, G. El Halani, E. Atmani, *Journal of Alloys and Compounds* **688** (2016) 368.
- [3] O. Haibo, H. J. Feng, L. Cuiyan, C. Liyun, F. Jie, *Materials Letters* **111** (2013) 217.
- [4] G.Y. Yao, G.H. Fan, F. Zhao, J.H. Ma, J. Chen, *Physica B* **407** (2012) 3539.
- [5] J.T. Luo, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Applied Surface Science* **258** (2012) 2177.
- [6] R. Chowdhury, S. Adhikari, P. Rees, *Physica B* **405** (2010) 4763.
- [7] R. Mohammadigharehbagh, S. Özen, H. H. Yudar, S. Pat, Ş. Korkmaz, *J Mater Sci: Mater Electron* **28**(2017)14131.
- [8] Y.Lv, Y.Dai, K.Yang, Z.Zhang, W.We, M.Guo, Huang *Physica B* **406** (2011) 3926.
- [9] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M. Ghers, *Journal of Alloys and Compounds Volume* **593**(2014) 148.
- [10] G.Y. Yao, G.H. Fann, F. Zhao, J.H. Ma, J. Chen, S.W. Zheng, S.M. Zeng, L.F He, T. Zhang, *Physica B* **407** (2012) 3539
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2001) 136406.
- [12] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14102.
- [13] F. Birch. *Physical Review*, **71** (1947) 809.
- [14] A.S. Alshammari, L. Chi, X. Chen, A. Bagabas, D. Kramer, A. Alromaeha and Z. Jiang, *RSC Adv.*, **5** (2015) 27690.
- [15] A. Taabouche, M. BOUAFIA, C. BENAZZOUZ, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **3** (2013) 209.
- [16] F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, *Energy Procedia* **74** (2015) 539.
- [17] X. C. Lai, Y. B. Hou, Z. H. Sun, L. L. Chen. *Mechanics and Materials*, **576** (2014) 9.

- [18] A.B.Lavand, Y. S. Malghe. International Journal of Photochemistry Volume **2015**(2015) 790153.
- [19] H. Sato, T. Minmi, S. Takata, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (1993) 2975.
- [20] M. Arita, M. Yamaguchi, M. Masuda, Mater. Trans. **45** (2004) 3180.
- [21] F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, B.C. Shin, K.H. Kim, Integr. Ferroelectr. **98** (2008) 199.
- [22] E. Burstein, Phys. Rev. **93** (1954) 632.
- [23] T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. B **67** (1954) 775.
- [24] D.C. Hutchings, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Optical and Quantum Electronics **24** (1992) 1.
- [25] C.M.I. Okoye, J. Phys. Condens. Matter **15** (2003)5945.
- [26] J. Nelson, The Physics of Solar Cells, World Scientific Publishing Co Inc., 2003
- [27] A. David, N.F. Mott, Philos. Mag. **22** (1970) 0903.
- [28] Scheidemantel, T. J., Ambrosch-Draxl, C., Thonhauser, T., Badding, J. V. and Sofo, J. O. [2003] “Transport coefficients from first-principles calculations,” Phys. Rev. B **68**, 125210–125215.
- [29] Allen, P. B., Pickett, W. E. and Krakauer, H. [1988] “Anisotropic normal-state transport properties predicted and analyzed for high-oxide superconductors,” Phys. Rev. B **37**, 7482–7490
- [30] R. A.Robie, H. T.Haselton Jr., B. S.Hemingway, J. Chem. Thermodyn. **21** (1989) 743.
- [31] I.Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1989.
- [32] H. IBACH, phys. stat. sol. **31**(1969)625.
- [33] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio: Phys. Rev. B **69** (2004)094306.

Chapitre IV

Co-dopage de ZnO par Sn+F et Sn+C

IV.1. Introduction

Vu les problèmes rencontrés avec la méthode du dopage, la défiance et la non satisfaction des résultats de dopage de type p obtenus par cette méthode, une nouvelle méthode appelée codopage a été proposée par Yamamoto et Katayama-Yoshida [1]. D'après ces auteurs, le dopage de ZnO par des atomes donneurs tels que Al, Ga et In diminuera l'énergie de Madelung dans le matériau, par contre, le dopage par des atomes accepteurs comme l'azote (N) va augmenter cette énergie. L'idée donc était de combiner les deux cas en réalisant un Co-dopage par des dopants réactifs comme ; Al-N, In-N et Ga-N.

Les calculs théoriques par DFT ont montré que l'utilisation d'un Co-dopage par Ga+N ou Al+N va augmenter la solubilité des atomes d'azote (N) dans ZnO et en plus agir sur le niveau électronique de ces atomes initialement de type accepteur profond pour le transformer en un niveau accepteur superficiel [2, 3]. Depuis la proposition de cette méthode, plusieurs études théoriques et expérimentales ont été effectuées dans le but d'obtenir le meilleur codopage de type p possible en utilisant différents dopants comme; Ga+N [4-9], Ga+P [10], P+N [11-14], Al+N [15-21], Li+N [22, 23], Li+F [24], Al+As [25], Ag+S [26-28], As+N [29], In+N [30-32], B+N [33, 34] et Ag+N [35].

Sur la base des résultats exposés au chapitre III, il nous a paru intéressant, d'améliorer d'avantage les propriétés optiques ainsi que les propriétés thermoélectriques de C: ZnO. A cet effet, on a envisagé tout d'abord de substituer, un atome de Zn par Sn, autrement dit réaliser un Co-dopage de ZnO par Sn+C. D'autre part, des études théoriques ont montré que la substitution de O par un dopant anionique F réduit la diffusion des porteurs libres dans la bande de conduction, ce qui améliore à la fois la mobilité des porteurs et améliore la transmittance lumineuse [36]. Pour cela, en deuxième étape, on a pensé de remplacer un atome de carbone par un atome de fluor pour obtenir un deuxième matériau Sn+F: ZnO. Ainsi, on pourra établir une étude comparative entre les deux matériaux Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO en terme des différentes propriétés citées dans le chapitre III.

La réalisation de cette étude prédictive des deux matériaux nous a amené à concevoir une supercellule de 32 atomes où on peut réaliser les substitutions souhaitées. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats et les discussions des propriétés structurales, optoélectroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des composés ZnO pur, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO.

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1 Propriétés structurales

Pour déterminer les paramètres de maille à l'état d'équilibre des composés étudiés dans ce chapitre Sn+C: ZnO et Sn +F: ZnO, nous avons tracé les courbes d'énergie totale en fonction du volume (**Figure IV.1**) et les courbes d'énergie totale en fonction du rapport c/a (**Figure IV.2**).

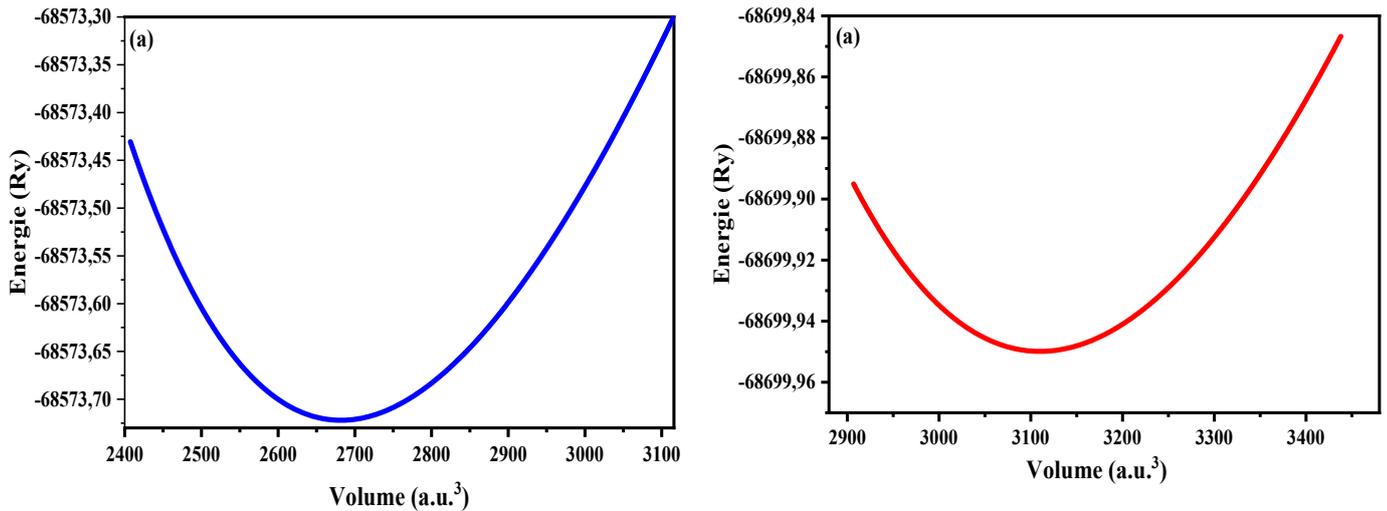


Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO Co-dopé par (a) Sn+C et (b) Sn+F

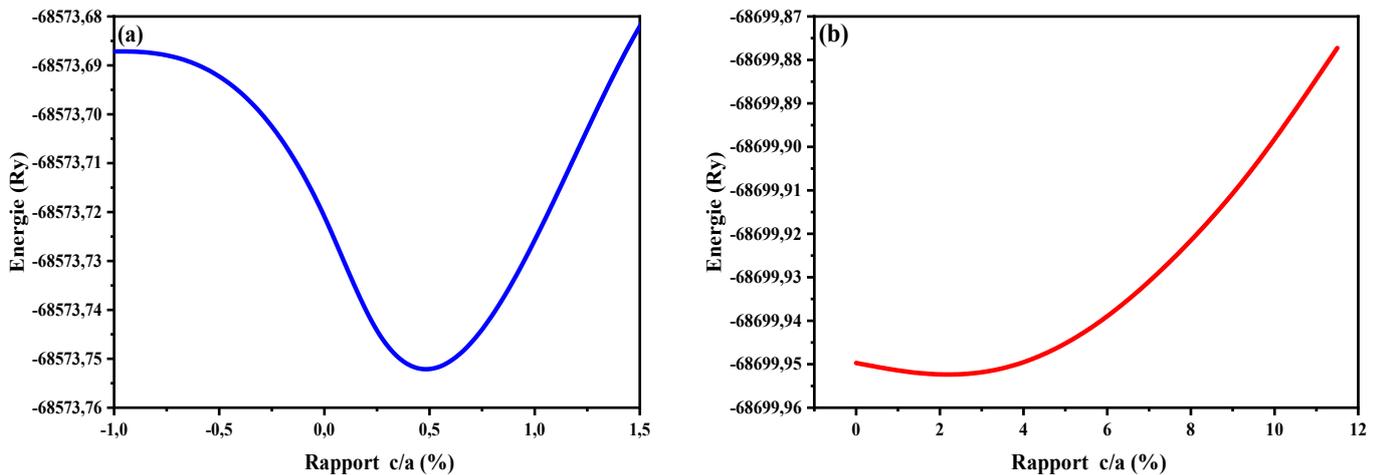


Figure IV.2 : Variation d'énergie totale en fonction du rapport c/a (%) de ZnO Co-dopé par (a) Sn+C et (b) Sn+F

Le **tableau IV.1** montre à l'état d'équilibre, les paramètres de maille (a, c), le paramètre interne (u), le module de compressibilité (B) et la première dérivée du module de compressibilité (B') des matériaux oxydes ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO ainsi que des données expérimentales correspondantes.

D'après le tableau ci-dessous, il est clair que les valeurs calculées des paramètres de maille sont proches des valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [37, 38].

Tableau IV.1: Paramètres de maille a et c , paramètre interne u , le première dérivé de module de compressibilité (B') du réseau des composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO.

Le composé		a (Å)	c (Å)	u	B (GPa)	B'
ZnO	Présent travail	3,356	5,411	0,378	130,830	4,677
	Valeur théorique	3.262 ^a	5.240 ^a			
	Valeur experimental	3,245 ^b	5,206 ^b			
Sn+C:ZnO	Présent travail	3,280	5,274	0,378	123,950	5.404
Sn+F:ZnO	Présent travail	3,441	5,596	0,376	117,090	4.430

Ref: ^a[37], ^b[38].

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, la nature chimique d'impureté et son rayon ionique affectent les paramètres du réseau raffinés (a et c). Ces derniers changent avec l'introduction de Sn, C et F. On remarque que les paramètres a et c de Sn+F: ZnO sont plus grands que ceux du ZnO pure, ceci peut être expliqué par la nature de l'élément Sn. Sn est un élément multivalent, les interactions répulsives entre les électrons produits dans Sn+F: ZnO augmente, il en résulte une croissance des paramètres du réseau.

A l'inverse, Sn+C fait réduire les paramètres de maille, cela est dû à la substitution d'atome d'oxygène par le carbone dont le rayon ionique (0,16 Å) est plus petit que celui de l'oxygène (1,4 Å). Si nous comparons les paramètres (a et c) de Sn+F: ZnO (3,441 et 5,596 Å) et de Sn: ZnO (3,411 et 5,547Å) présenté dans le chapitre précédent nous remarquons que l'effet de a substitution de l'atome d'oxygène (1,4 Å) par un atome de fluor (1,33 Å) sur les paramètres de maille est négligeable.

À notre connaissance, aucune valeur expérimentale des paramètres du réseau soit pour Sn+F: ZnO ou Sn+C: ZnO, jusqu'à présent, n'a été rapportée dans la littérature permettant d'approuver les résultats obtenus. D'autre part, la stabilité de ces composés a été aussi étudiée en calculant les énergies de formation des composés étudiés à l'aide de la relation (III. 3). Les énergies de formation calculées des oxydes, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont respectivement -1,13 et -2,08 eV/f.u. Les résultats montrent que le ZnO Co-dopé soit par Sn+C ou bien par Sn+F possède une énergie de formation négative, ainsi ces deux matériaux sont donc stables.

IV.2.2. Structure de bande

Pour prédire les propriétés structurales de ZnO, il est essentiel d'effectuer des calculs *ab-initio* sur la structure électronique de bande relative à ce composé. Les structures de bande calculées par TB-mBJ proches du niveau de Fermi des composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont illustrées sur la **figure IV.3**.

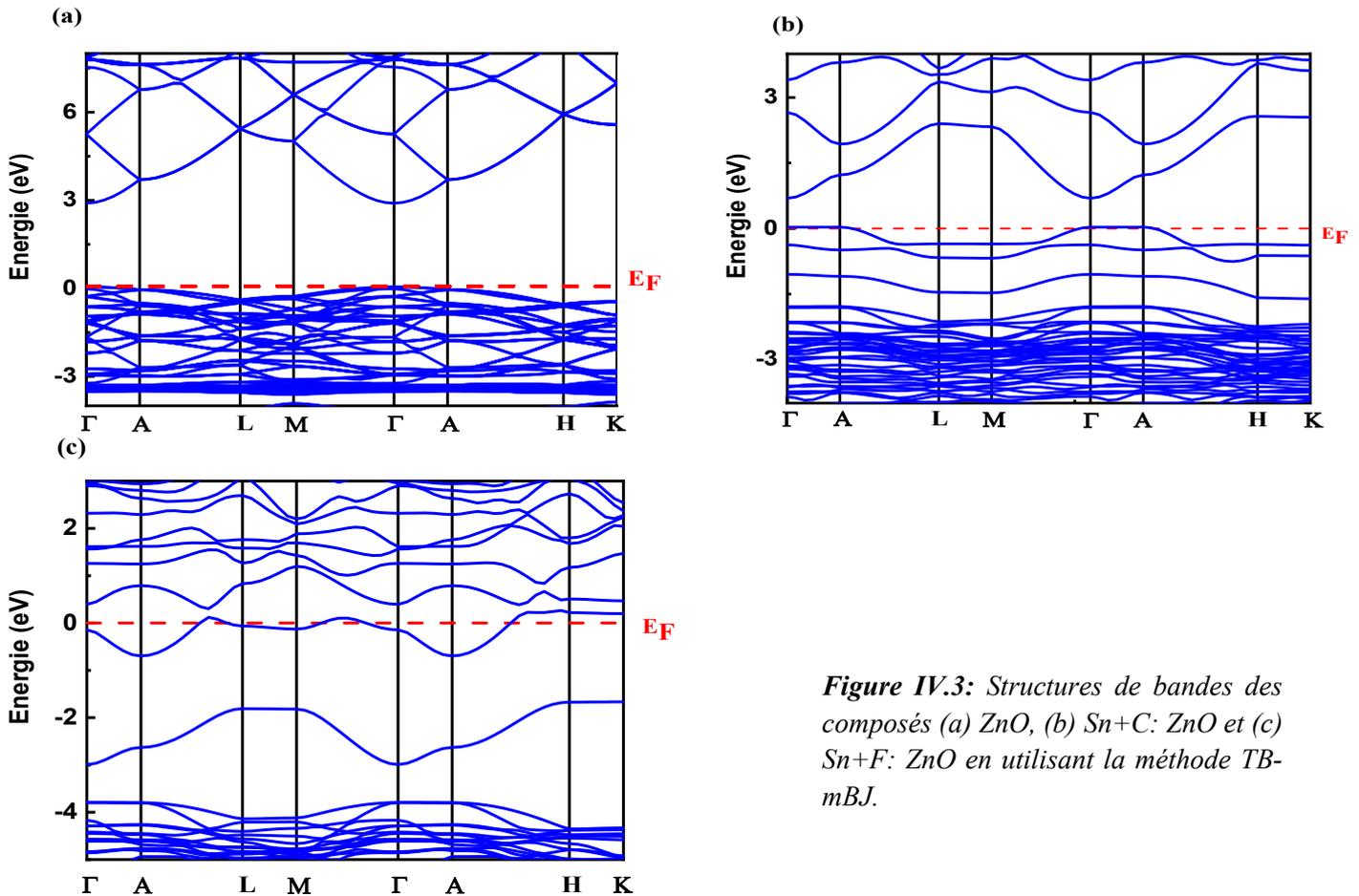


Figure IV.3: Structures de bandes des composés (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO en utilisant la méthode TB-mBJ.

Comme on peut le voir sur les [figures IV.3.a](#) et [IV.3.b](#), le même axe Γ passe par le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Par ailleurs, ZnO pur et Sn+C: ZnO se comportent donc comme des semi-conducteurs avec des bandes interdites directes estimées respectivement à 2,89 et 0,69 eV (voir [tableau IV.2](#)), pour ZnO, cette valeur est proche de la valeur expérimentale estimée à 3,4 eV [39]. Il faut noter que Sn+F: ZnO ([Fig. IV.3.c](#)) présente des niveaux d'énergie de bande de conduction inférieurs à l'énergie de Fermi. Cet état est caractéristique des semi-conducteurs dégénérés de type n ou d'un semi-métal d'une bande interdite directe égale à 0,79 eV de Γ à K.

Tableau IV.2: Energie de gap, type de gap et le type de conductivité de ZnO, Sn+C:ZnO et Sn+F : ZnO.

Le composé		Type de gap	Energy de gap (eV)	Type de conductivité
ZnO	Nos résultats	Direct	2,89	n
	Experimental		3,0 ^a	
Sn+C: ZnO	Nos résultats	Direct	0,69	n
Sn+F: ZnO	Nos résultats	Direct	0,79	n
	Experimental	-	3,16 ^b	-

Ref: ^a[40], ^b[41]

IV.2.3. Densité d'état

Pour étudier plus en détail l'effet des codopants Sn+C et Sn+F sur la structure électronique, nous présentons sur la **figure IV.4**, le DOS partiel, (PDOS) d'atomes de Zn, O, Sn, C et F, où le niveau de Fermi est mis à zéro.

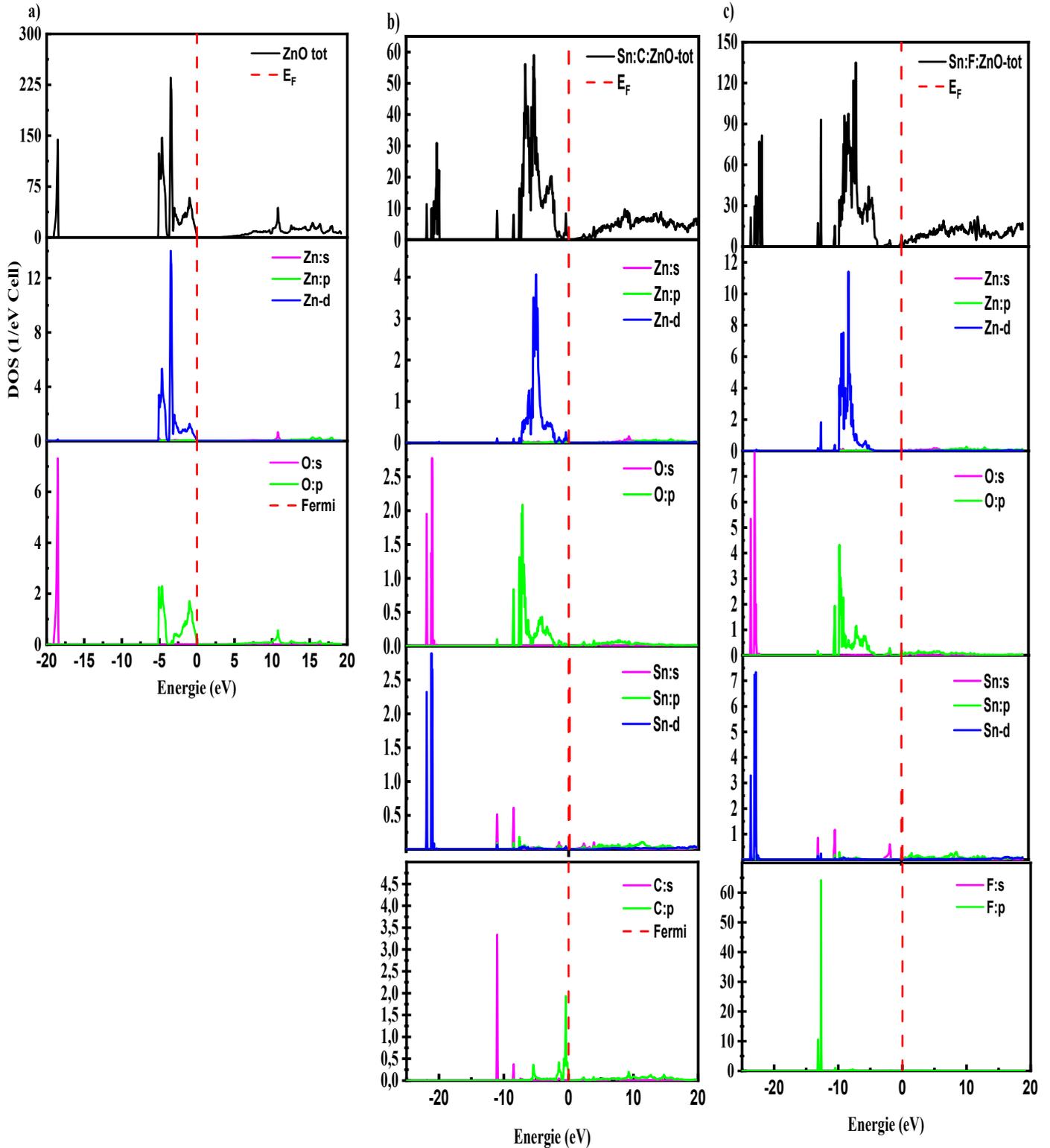


Figure IV.4 : Densité d'état calculée de (a) ZnO, (b) Sn:C:ZnO, (c) Sn:F: ZnO

Si nous comparons le total PDOS et DOS de Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO avec celui de ZnO pur, nous voyons qu'il n'y a pas de pic à côté du niveau de Fermi dans Sn+F: ZnO car le pic O-2p passe à un niveau inférieur. On peut aussi remarquer la présence d'une succession de pics situé à -5 et -10 V dans le Sn+C: ZnO et le Sn+F: ZnO, ces pics traduisent la contribution des états Zn-3d, O-2p, Sn-4s et C-2s dans Sn+C: ZnO et les états Zn-3d, O-2p et Sn-4s dans Sn+F: ZnO.

Ces niveaux donneurs autour du niveau de Fermi fournissent des porteurs de type n, améliorent la conductivité électrique et affectent les propriétés optiques des matériaux à base de ZnO.

Entre -20 et -25 V, apparaissent des pics faisant preuve de la présence des états O-2s et Sn-4d dans les deux matériaux. De l'autre côté, une contribution mineure des états O-2p a été également observée dans la bande de conduction, ceci est en accord avec d'autres calculs théoriques [42].

Le calcul du DOS confirme la valeur de l'écart de la structure de bande trouvé.

IV.2.4. Propriétés Optiques

La **figure IV.5** représente les parties imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO. Il ressort clairement de **la figure IV.5** que les seuils d'énergie de $\epsilon_2(\omega)$ pour ZnO pur, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont respectivement situés à 2,7 ; 0,7 et 0,1 eV. Notons bien que les pics illustrés sur cette figure, résultent des transitions d'électrons entre des états occupés dans la bande de valence et des états inoccupés dans la bande de conduction. Ainsi, entre 3,6-7 eV, des transitions sont mises en jeu états O-2p - Zn-4s et O-2s - Zn-3d. De plus, ZnO Co-dopé par Sn+C présente un large pic entre 0,7 et 1,7 eV, il peut être attribué à la transition Sn-5s - Zn-4s et Sn-5s - Zn-4p (états inoccupés de la bande de conduction).

Dans le cas de Sn+F: ZnO, un pic est observé autour de 1,8 eV, tenant compte des transitions électroniques de faibles états donneurs (principalement des états F-2p) aux états de bande de conduction inoccupés (états Sn-5p) situés au-dessus du niveau de Fermi. Ce résultat peut être prédit, car F entre en compétition favorable pour le site oxygène en raison de son rayon ionique, qui est proche de celui de l'oxygène et de sa liaison avec le zinc.

La **figure IV.6** présente les coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$ de ZnO pur, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO dans l'intervalle de longueur d'onde 300-900 nm. Cependant, ces valeurs sont supérieures à zéro (TCO), probablement en raison de la réflectivité de la surface de ces matériaux.

Le maximum d'absorption de ZnO Co-dopé avec Sn+F se déplace vers des valeurs d'énergie inférieures. Ce décalage est en partie dû à la destruction du mode de vibration du groupe Zn-O suite au Co-dopage de ZnO par Sn et F. Ce défaut provoque une diminution de l'écart, ce qui entraînera un décalage d'absorption maximale vers les basses énergies. De plus, il est également dû au décalage de type Moss-Burstein (dû aux ions Sn^{4+} et F^-) [43, 44].

En toute circonstance, les valeurs maximales des coefficients d'absorption dans le domaine visible de ZnO ($3,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) et Sn+F: ZnO ($25,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), ce qui est en bon accord avec les données expérimentales [45]. Ces Coefficient d'absorption restent nettement supérieurs à celui de Sn+C: ZnO qui varie entre 1×10^4 et $3,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Il est clair que le Co-dopage par Sn+C rend ZnO plus transparent que Sn+F.

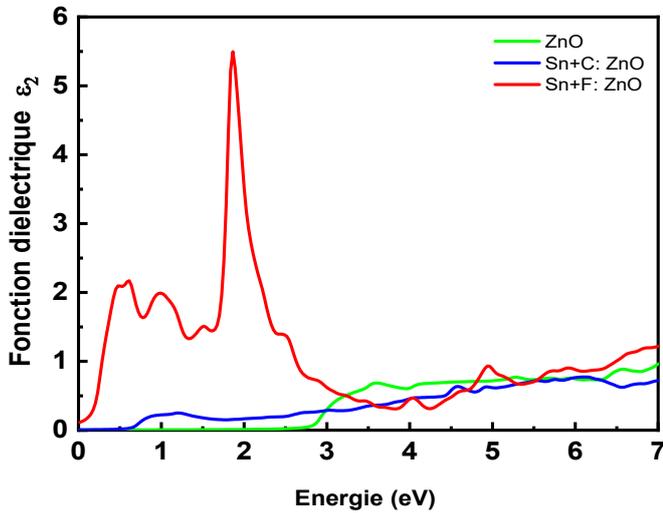


Figure IV.5: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés ZnO, Sn:C:ZnO et

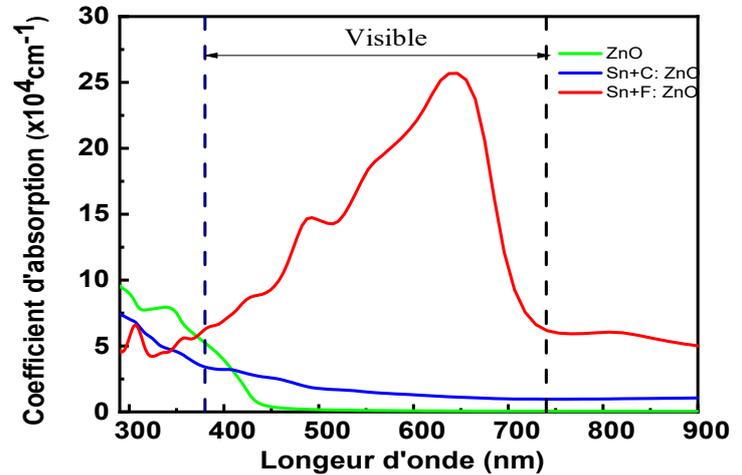


Figure IV.6: Coefficients d'absorption des composés ZnO, Sn+C: ZnO, et Sn+F: ZnO

A partir de ces résultats illustrés dans la figure IV.7, nous avons constaté que ZnO non dopé a un gap optique égal à 2,90 eV. Cette valeur augmente à 3,36 pour Sn+C: ZnO et diminue à 2,81 pour Sn:F: ZnO

La figure IV.8 montre une très faible réflectivité de ZnO pur et de Sn+C: ZnO dans le domaine du visible. Par contre Sn+F: ZnO présente une réflectivité plus ou moins grande par rapport aux deux autres matériaux atteignant une valeur de 0,25 %.

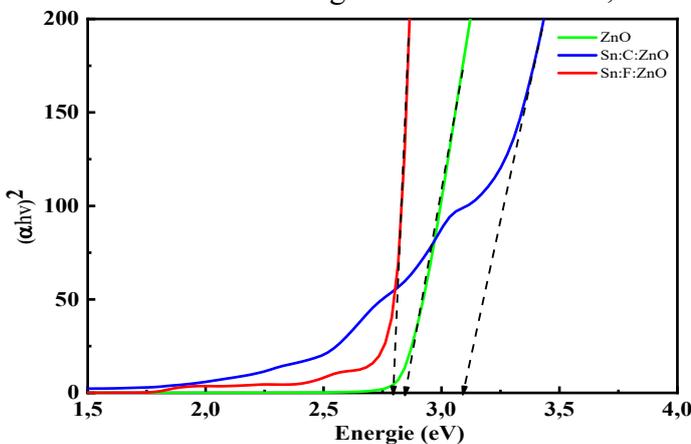


Figure IV.7: Bande interdite optique des composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO

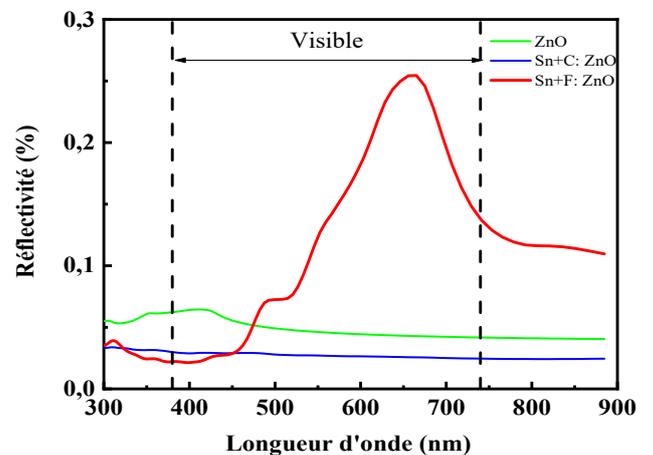


Figure IV.8: Réflectivité des composés ZnO pur, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO

Le Co-dopage de ZnO par Sn+C se traduit par une bonne transparence et une faible réflectivité, faisant de ce matériau un candidat prometteur pour les applications dans le domaine de l'électronique transparente. Les TCO peuvent être utilisés dans les appareils électroniques s'ils ont une transmission moyenne de plus de 80% dans le spectre visible [46].

IV.2.5. Propriétés thermoélectriques

Les propriétés S , σ , κ et ZT relatives aux composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont calculées en fonction de la température de 100 à 1200 K et illustrées sur la **figure IV.9**.

Le coefficient Seebeck comme on le voit sur la **figure IV.9a**, présente des valeurs négatives dans l'intervalle choisi de température, indiquant que tous les matériaux étudiés sont de type n. De plus, la valeur absolue du coefficient Seebeck augmente avec la température pour les trois matériaux.

Il est à noter qu'à la température ambiante, les valeurs absolues du coefficient Seebeck pour ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont respectivement de 6,84 ; 5,09 et 24,8 μVK^{-1} . À 1200 K, le composé Sn+F: ZnO a le coefficient Seebeck absolu le plus élevé tandis que celui du Sn+C: ZnO est le plus bas, en raison d'une mobilité élevée dans le matériau ZnO codopé par Sn+C.

A titre de comparaison, la conductivité électrique des trois composés est représentée sur la **figure IV.9 (b)**. La conductivité électrique (σ/τ) diminue légèrement avec la température entre 200 et 1200 K pour ZnO et Sn+F: ZnO, mais elle augmente pour Sn+C: ZnO jusqu'à une valeur maximale de $3,49 \times 10^{19} \text{ Scm}^{-1}\text{s}^{-1}$.

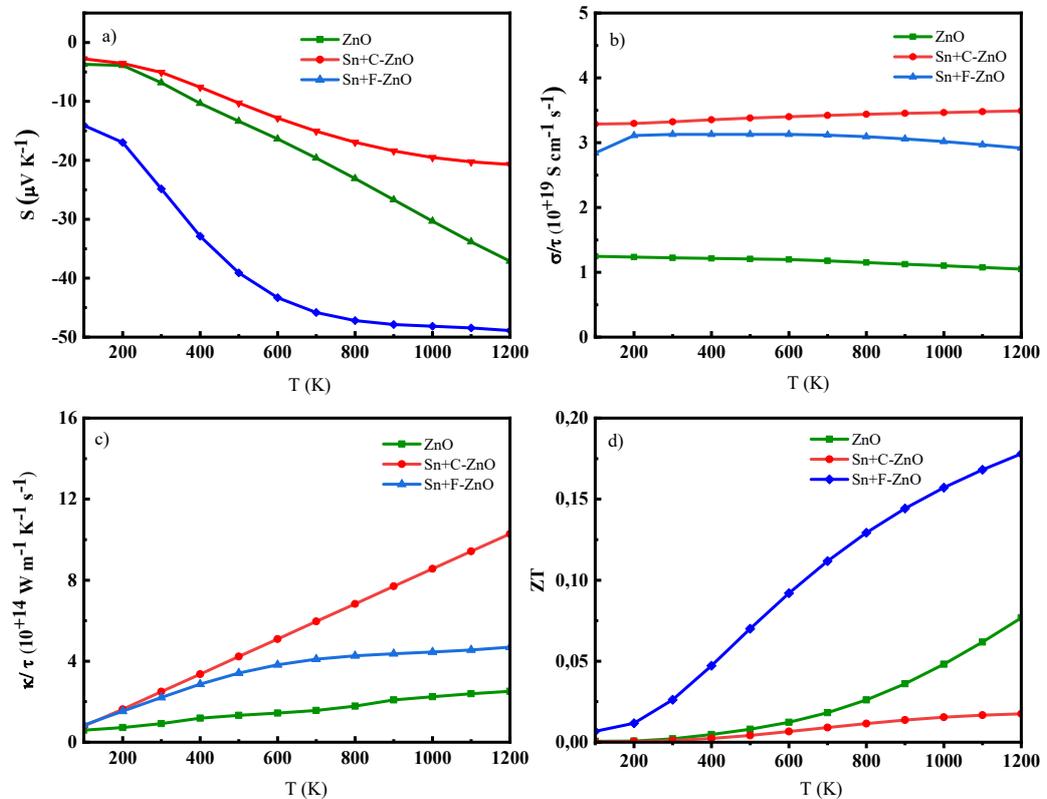


Figure IV.9: Variation du (a) Coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique et (d) figure de mérite en fonction de la température des composés ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO.

En tant que cation tétravalent, Sn agit comme un donneur de deux électrons en remplaçant un cation Zn^{2+} d'autre part, la substitution de O par F ou C de rayons ioniques plus petits va générer, un grand nombre de porteurs de charges libres. L'augmentation de la concentration de ces porteurs pourrait contrecarrer, voire dépasser, la tendance à diminuer la mobilité, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique dans les composés Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO. Cependant, à partir de 200 K une diminution de la conductivité électrique est observée dans le cas de Sn+F: ZnO.

On peut voir sur la **figure IV.9(c)** que la conductivité thermique des composés étudiés augmente de manière significative avec la température. Le Co-dopage soit avec Sn+C ou Sn+F fait augmenter la conductivité thermique, la différence en termes de conductivité thermique entre ZnO pur et Co-dopé devient remarquable à des hautes températures.

A la température ambiante, les valeurs de la conductivité thermique de ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont respectivement de $9,2 \times 10^{+13}$; $24,9 \times 10^{+13}$ et $22,1 \times 10^{+13} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La **figure IV.9 (d)** présente la figure de Merite (ZT), à la température ambiante, 0,002 ; 0,001 et 0,026 représentent les valeurs respectives de ce paramètre pour ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO. Avec l'augmentation de la température à 1200 K, ils atteignent respectivement les valeurs maximales suivantes: 0,077 ; 0,017 et 0,17. Ainsi, Sn+F: ZnO présente de meilleures propriétés thermoélectriques que Sn+C: ZnO et ZnO. Le dopage par Sn améliore les performances thermoélectriques de ZnO, surtout en présence de F comme il est rapporté dans la littérature [47, 48].

IV.2.6. Propriétés thermodynamiques

La variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes valeurs de pression est illustrée sur la **figure IV.10**. Comme on peut constater, pour les composés étudiés et à toutes les pressions prises en considération, le module de compressibilité reste presque constant dans l'intervalle de température de 0 à 100 K, puis commence à diminuer légèrement jusqu'à la température 1300 K. En particulier, à $T=0 \text{ K}$ et sous $P=0 \text{ GPa}$, les valeurs calculées pour ZnO, Sn+C: ZnO et Sn+F: ZnO sont respectivement 126,5; 234,4 et 113,5 kPa, ces valeurs sont proches aux valeurs calculées par la méthode GGA. (**tableau IV.1**)

Comme on peut le constater, le module de compressibilité de Sn+F: ZnO est plus petit que celui des autres dans l'intervalle de température et de pression étudiée, ce qui indique la plus faible compressibilité de Sn+F: ZnO.

La température de Debye est fortement liée à l'énergie maximale des phonons dans le modèle Debye. La **figure IV.11** montre qu'il est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K, puis diminue linéairement avec la température pour $T > 200 \text{ K}$ et à une pression dans l'intervalle 0-35 GPa. On peut observer que la température de Debye augmente avec la pression dans l'intervalle choisi de température.

Ainsi, les valeurs calculées de la température de Debye à pression nulle et à température ambiante sont respectivement de 518 K, 699,9 K, et 481,7 K pour ZnO, Sn+C: ZnO, et Sn+F: ZnO.

Les variations des capacités thermiques isobariques C_p en fonction de la température à différentes pressions pour les matériaux étudiés sont représentées sur la **figure. IV.12**. Dans l'intervalle sélectionné de pression de 0 à 35 GPa. La capacité thermique calorifique C_p augmente avec la température mais diminue avec la pression. La différence entre les capacités thermiques à différentes pressions devient perceptible à des températures plus élevées. De plus, Sn+F: ZnO présente la capacité calorifique isobarique la plus élevée, pour toutes les valeurs sélectionnées de P et T.

Les coefficients de dilatation thermique α à différentes valeurs de la température et de la pression relatifs aux composés étudiés sont représentés sur la **figure IV.13**. On remarque que le coefficient de dilatation thermique des trois matériaux augmente fortement avec la température. Ceci peut être expliqué par le fait qu'un atome gagnant de l'énergie thermique commence à vibrer en augmentant son rayon atomique.

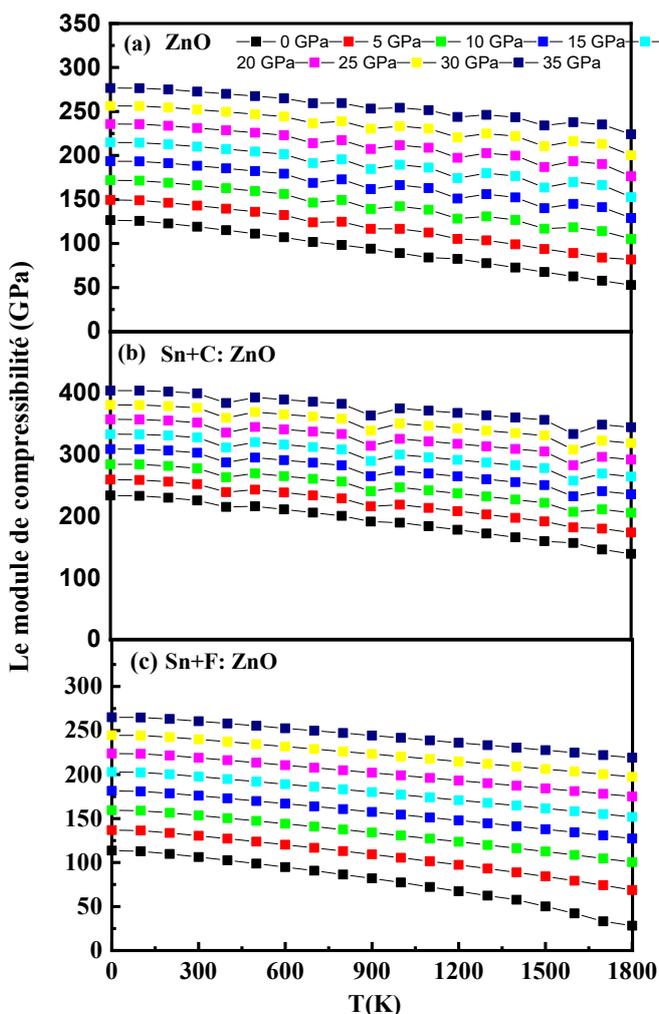


Figure IV.10: Variation des modules de compressibilité en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO.

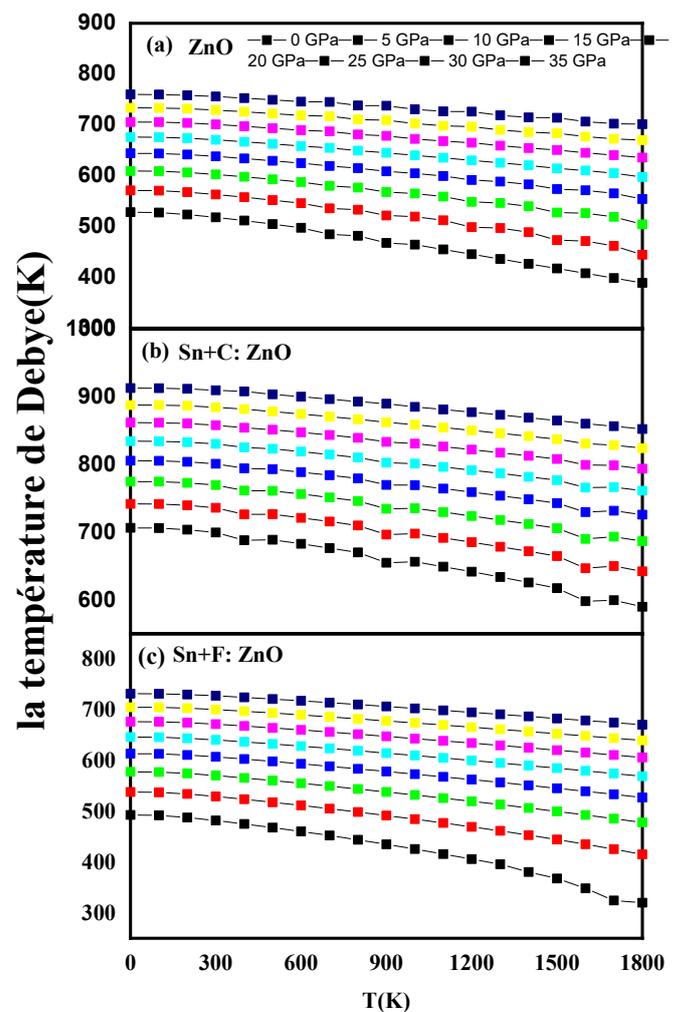


Figure IV.11: Variation des températures de Debye en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO.

Par contre, la pression a un effet inverse. Notons bien que le système Sn+F: ZnO a le coefficient de dilatation thermique le plus élevé ($36,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), tandis que le système Sn+C: ZnO présente le coefficient de dilatation thermique le plus bas ($15,4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Comme le montre la **figure IV.14**, le paramètre de Grüneisen (γ) diminue d'une manière significative avec la pression à une température donnée pour les quatre matériaux étudiés. La diminution de γ est expliquée par la petite diffusion des phonons. Cependant, l'augmentation attendue de γ avec la température est moins significative.

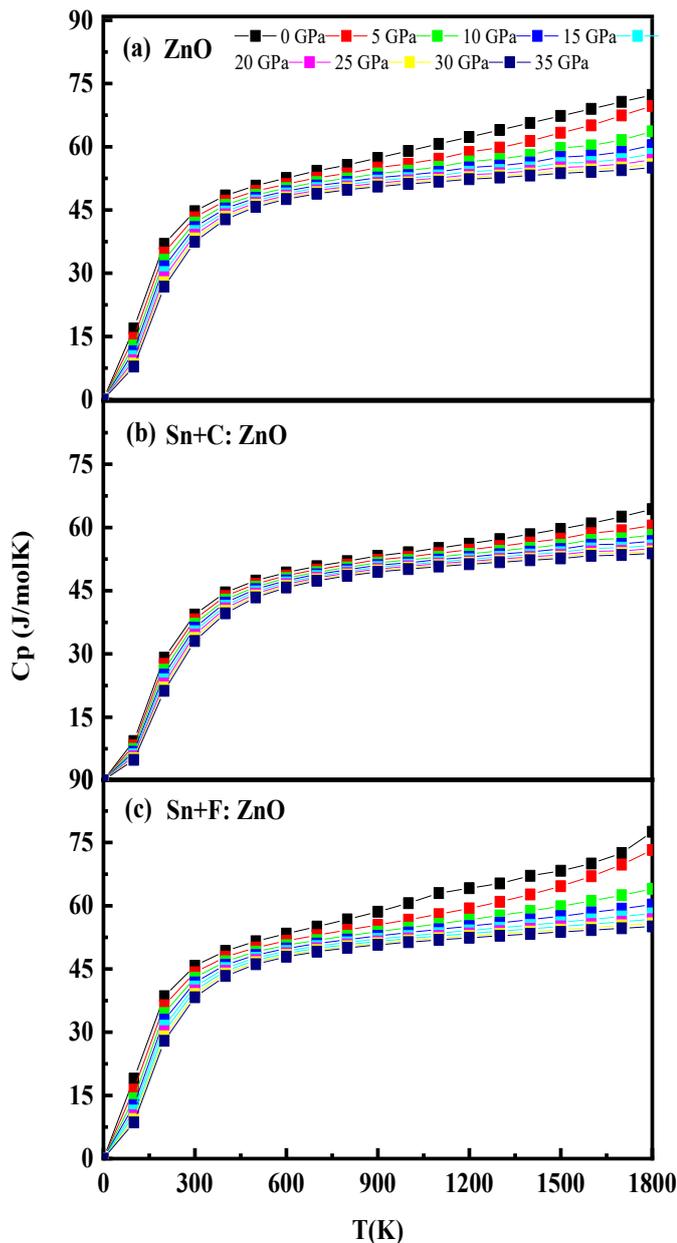


Figure IV.12: Variation des capacités thermiques isobariques en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO.

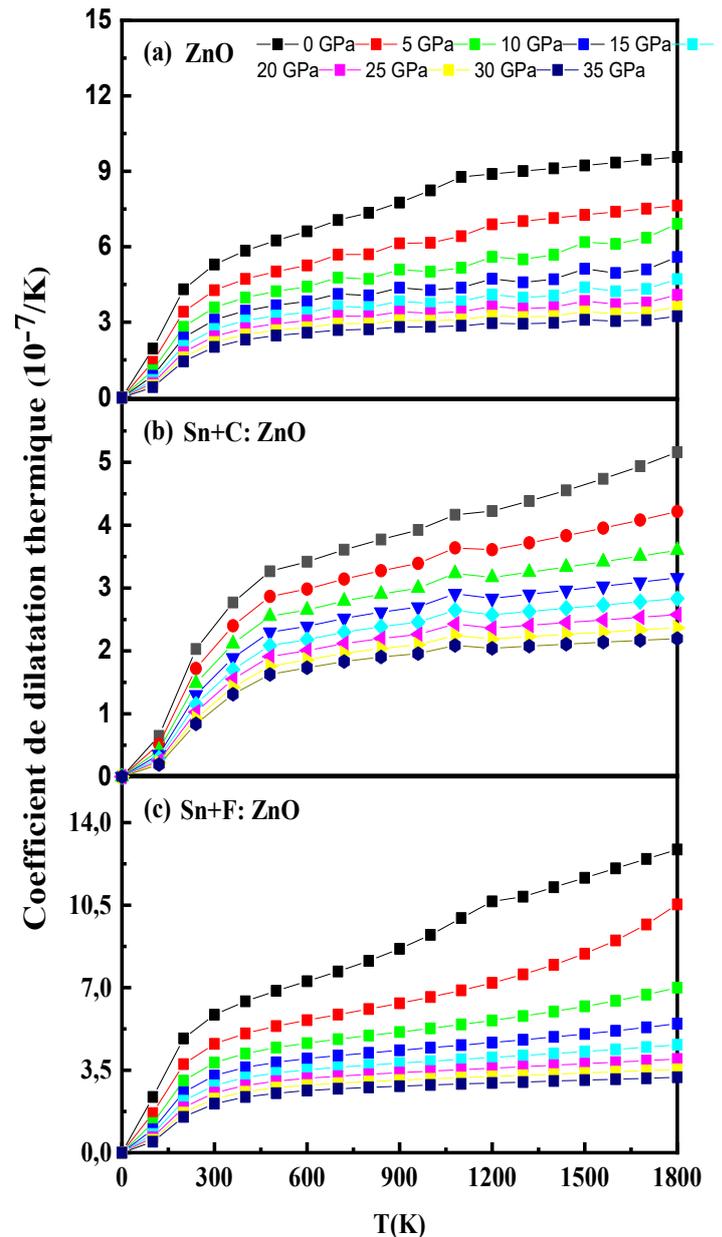


Figure IV.13 : Variation des coefficients de dilatation thermiques en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (c) Sn+F: ZnO.

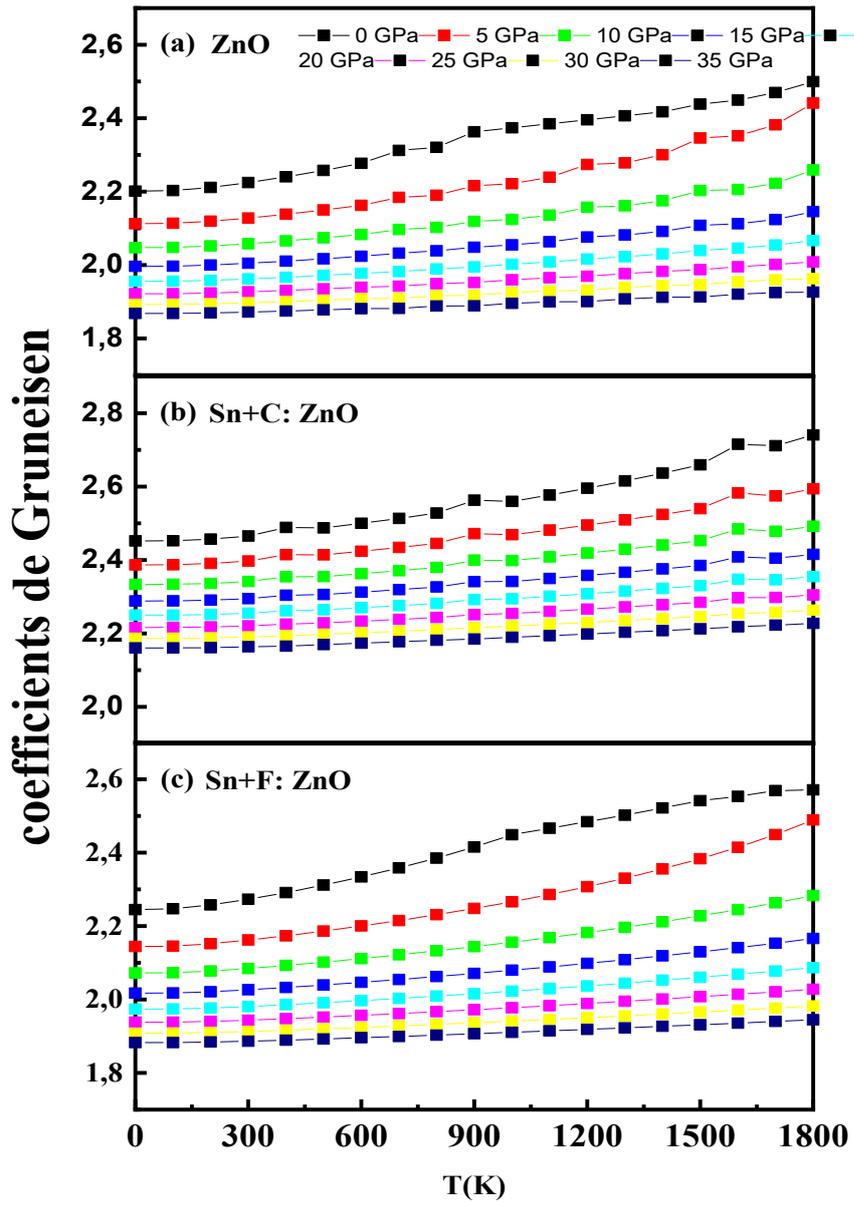


Figure IV.14: Variation des coefficients de Gruneisen en fonction de la température de (a) ZnO, (b) Sn+C: ZnO et (d) Sn+F:ZnO.

References

- [1] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, (1999)L166.
- [2] H. Katayama-Yoshida, T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000)229.
- [3] T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003)L514.
- [4] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999)L1205.
- [5] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai, *Physica B*, **140** (2001)302.
- [6] M. Kumar, T. H. Kim, S. S. Kim, B. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006)112103.
- [7] E. C. Lee, Y. S. Kim, Y. G. Jin, K. J. Chang, *J. Kor. Phys. Soc.*, **39** (2001)S23.
- [8] H. Wang, H. P. Ho, K. C. Lo, K. W. Cheah, *Mater. Chem. Phys.*, **107** (2008)244.
- [9] M. Kumar, Byung-Teak. Lee, Improvement of electrical and optical properties of Ga and N codoped p-type ZnO thin films with thermal treatment, *Appl. Surf. Sci.*, **254**(2008)6446.
- [10] S. Gowrishankara, L. Balakrishnan, J. Elanchezhyan, T. Balasubramanian, N. Gopalakrishnan, *Physica B*, **406** (2011)4085.
- [11] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, S. W. Kang, H. K. Cho, *Physica B*, **370** (2007)401.
- [12] T. H. Vlasenflin, M. Tanaka, *Sol. Stat. Commun*, **142** (2007)292.
- [13] Ren-Yu. Tian and Yu-Jun. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **106** (2009)043707.
- [14] Y. R. Sui, B. Yao, L. Xiao, L. L. Yang, J. Cao, X. F. Li, G. Z. Xing, J. H. Lang, X.Y. Li, S. Q. Lv, X. W. Meng, X. Y. Liu, J. H. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **287** (2013)484.
- [15] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao, *Surface & Coatings Technology*, **198** (2005)253.
- [16] Q. Y. Zhu, Z. Z. Ye, G. D. Yuan, J. Y. Huang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, J. G. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006)1903.
- [17] S. M. Chou, M. H. Hon, I.C. Leu, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2008)2958.
- [18] A. Kumar, M. Kumar, B. P. Singh, *Optics Communications*, **283** (2010)3994.
- [19] J. Su, C. Zang, C. Cheng, Q. Niu, Y. Zhang, K. Yu, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2010)160.
- [20] T. -H. Yang, J. -M. Wu, *Acta. Materialia*, **60** (2012)3310.
- [21] L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, P. Premchander, N. Gopalakrishnan, Dual codoping for the fabrication of low resistive p-ZnO, *J. Alloys. Compounds*, **512**, 235 (2012).
- [22] X. H. Wang, B. Yao, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. H. Li, Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, X. W. Fan, L. X. Guan, C. X. Cong, Optical properties of p-type ZnO doped by lithium and nitrogen, *Sol. Stat. Commun*, **141**, 600 (2007).
- [23] T. Prasada Rao, M. C. Santhosh Kumar, *J. Alloys. Compounds*, **509**, 8676 (2011).
- [24] L. Cao, L. Zhu, Y. Li, M. Yang, Z. Ye, *Materials Letters*, **86**, 34 (2012).
- [25] L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, J. Elanchezhyan, N. Gopalakrishnan, *Physica B*, **406**, 4447 (2011).

- [26] J. C. Li, Y. F. Li, T. Yang, B. Yao, Z. H. Ding, Y. Xu, Z. Z. Zhang, L. G. Zhang, H. F. Zhao, D.Z. Shen, *J. Alloys. Compounds*, **550**, 479 (2013).
- [27] T. N. Xu, X. Li, Z. Lu, Y. Y. Chen, C. H. Sui, H. Z. Wu, *Appl. Surf. Sci*, **316**, 62 (2014).
- [28] Y. Xu, T. Yang, B. Yao, Y. F. Li, Z. H. Ding, J. C. Li, H. Z. Wang, Z. Z. Zhang, L. G. Zhang, H.F. Zhao, D. Z. Shen, *Ceram. International*, **40**, 2161 (2014).
- [29] E. Przeździecka, E. Kamińska, K. P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakięła, Ł Kłopotowski, and J. Kossut, *Semicond. Sci. Technol*, **22**, 10 (2007).
- [30] L. L. Chen, J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. M. Lin, B. H. Zhao, Y. M. Ye, J. S. Li, and L. P. Zhu, , *Appl. Phys. Lett*, **87**, 252106 (2005).
- [31] L. Wu, Z. Gao, E. Zhang, H. Gao, H. Li, X. Zhang, **130**, 334 (2010).
- [32] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett*, **84**, 541 (2004).
- [33] W. Li, C. Kong, G. Qin, H. Ruan, L. Fang, *J. Alloys. Compounds*, **609**, 173 (2014).
- [34] A Slassi, Y Ziat, Z Zarhri, M Abdellaoui, A FakhimLamrani, *Phys. Scr.* **90** (2015) 085
- [35] A. Shokri, A. Yazdani, K. Rahimi, *Materials Today Communications* **22**,100756(2020).
- [36] K. Harun, M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, B. Sahraoui, Z.A. Ahmad, A.A. Mohamad, *Materials Research Express* **4**, 085908 (2017).
- [37] Madelung, O. *Semiconductors (Data Handbook (Springer, Berlin)* (2012).
- [38] P.A. Wolff, *Phys. Rev.* **126**, 405(1962).
- [39] K.C. Yung, H. Liem, H.S. Choy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**,185002 (2009).
- [40] Y.Lv, Y.Dai, K.Yang, Z.Zhang, W.We, M.Guo, *Huang Physica B* **406** (2011) 3926.
- [41] Ravichandran, K., Mohan, R., Jabena Begum, N., Snega, S., Swaminathan, K., Ravidhas, C., Sakthivel, B. and Varadharajaperumal, S. [2014] *Vacuum* **107**, 68–76.
- [42] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London*, **B 67** (1954) 775.
- [43] M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, *Philos. Mag. B* **68**, 215 (1993).
- [44] B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, L. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 913 (2004).
- [45] J. R. Mahajan, *J. Mod. Phys. B.* **25**, 4294 (2011).
- [46] A. Mallick, S. Sarkar, T. Ghosh, D. Basak, *Journal of Alloys and Compounds* **646**, 56 (2015).
- [47] B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, L. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 913 (2004).
- [48] S. K. Srivastava, *Mod. Phys. Lett. B* **25** (18), 1549 (2011)

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse c'était l'étude théorique des différentes propriétés de ZnO considéré comme un matériau transparent et conducteur. Dans le but d'améliorer ces propriétés optiques et thermoélectriques, nous avons étudié l'effet de son dopage avec les éléments chimiques tels que le carbone (C: ZnO), le silicium (Si: ZnO), le germanium (Ge: ZnO) et l'étain (Sn: ZnO) ainsi que le phénomène du Co-dopage d'un côté avec de l'étain et du fluor (Sn+F: ZnO) et de l'autre avec de l'étain et du carbone (Sn+C: ZnO) sur ses propriétés physiques. Dans ce manuscrit de thèse, nous avons utilisé les méthodes de calcul basé sur la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT).

Dans un premier cas l'approche Gradient généralisé GGA implémenté sur Wien2k nous a permis de calculer les propriétés structurales. La structure de bande, le TDOS, les propriétés optiques, thermoélectriques et thermodynamiques ont été étudiées en utilisant la méthode "potentiel d'échange modifié Becke-Johnson (mBJ)". Le calcul des propriétés structurales a montré que le dopage par les éléments C, Si, Ge et Sn a réduit les paramètres de maille de ZnO suite aux substitutions de l'oxygène de rayon ionique plus grand que ceux des autres éléments dopants carbone et Silicium, alors que le Zn est substitué par Ge et Sn.

Le calcul de la structure électronique montrent que ZnO et C: ZnO sont des semi-conducteurs toute fois le dopage du ZnO par C n'a pas modifié cette caractéristique. Par contre les autres dopants Si, Ge et Sn ont modifié la structure de ZnO. Ainsi, les autres matériaux soit Si: ZnO, Ge: ZnO Sn: ZnO sont des semi-conducteurs dégénérés de type n dont la bande interdite varie entre 1,68-2,34 eV. D'autre part, le dopage du ZnO par l'élément Si fait réduire fortement la bande interdite plus fortement que les autres. Le calcul des propriétés optiques montrent qu'il y'a une faible absorption de la lumière ($<8 \times 10^4$) cm^{-1} dans le domaine visible pour ZnO, C-ZnO et Si-ZnO. Par contre Ge-ZnO et Sn-ZnO, présentent une forte absorption dans laquelle les coefficients d'absorption augmentent pour atteindre respectivement les valeurs maximales de $24,66 \times 10^4$ et $35,58 \times 10^4$ cm^{-1} . Ainsi, le ZnO dopé par le carbone ou bien par le silicium est plus transparent que celui dopé par le germanium ou l'étain. Ces composés sont transparents dans le domaine visible, mettant en évidence leur utilisation potentielle en électronique transparente. D'autre part, tous les composés étudiés présentent une réflectivité inférieure à 10% dans le domaine ultra-violet, alors que dans le domaine visible, C: ZnO et ZnO montrent une réflectivité inférieure à 6% tandis que Ge: ZnO et Sn: ZnO voient leurs réflectivités augmentent en atteignant des valeurs maximales respectives de 19 et 29%. Il est clair que ZnO dopé par Sn réfléchit mieux la lumière que les autres. En étudiant les propriétés thermodynamiques, on constate que les quatre dopants ont affecté légèrement le module de compressibilité de ZnO dans l'intervalle de température et les pressions choisis.

Pour améliorer d'avantage les différentes propriétés du ZnO citées précédemment, on avait recours au Co-dopage du ZnO par les systèmes Sn:F et Sn:C, les résultats obtenus ont montré une stabilité de ZnO Co-dopé et une amélioration supplémentaire des propriétés par rapport au dopage par les éléments

C, Si, Ge et Sn. En effet, les structures électroniques ont gardé leurs natures de semi-conducteur type dégénéré mais une bande interdite encore plus réduite (0,71 eV).

De l'autre côté, l'introduction du F dans Sn: ZnO fait accentuer la transparence de ce dernier tout en diminuant sa réflectivité. Ainsi le matériau Sn+F: ZnO pouvant être un candidat prometteur pour les applications dans le domaine de l'électronique transparente.

Les propriétés thermoélectriques montrent que l'incorporation du fluor dans Sn: ZnO fait diminuer la conductivité électrique, qui reste toujours supérieure à celle du ZnO non dopé. Le Co-dopage Sn+F du ZnO donne un facteur de mérite ZT plus élevé, améliorant ses performances thermoélectriques. Les valeurs des paramètres de Gruneisen montrent une forte diminution avec l'augmentation de la pression due à la faible diffusion des phonons, et une légère augmentation avec la température. Ces matériaux Co-dopés pourront peut-être, grâce à leurs propriétés électroniques remarquables, pourront être utilisés dans les applications thermoélectriques.

Finalement, on espère que cette étude théorique complètera des études expérimentales de ces systèmes d'oxydes transparents en vue de leur utilisation autant que catalyseurs dans le domaine de la photodégradation des polluants organiques.

يقدم هذا العمل كدراسة نظرية لخصائص ZnO النقي و المختلط بعنصر واحد من عناصر المجموعة IVA من الجدول الدوري بمعدل 6.25% (C و Si و Ge و Sn) والمختلط بعنصرين اثنين Sn + C و Sn + F. يعتمد الحساب على نظرية الكثافة الوظيفية مع استخدام تقريب " (mBJ) Beckee-Johnson Tran-Blaha المدمج في برنامج Wien 2k. يتيح لنا هذا البرنامج تحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمواد المعنية. وقد تم تحديد الخصائص الكهروحرارية والديناميكية الحرارية على التوالي بواسطة برنامجي Gibbs2 و Bolztrap2 المدمجين في دورهما في برنامج Wien2k.

من خلال هذه الدراسة، وجدنا أن المادة C: ZnO تتمتع بشفافية وموصلية كهربائية أعلى من Si: ZnO و Ge: ZnO و Sn: ZnO. بالإضافة إلى ذلك، يعمل مزج ZnO مع العنصرين Sn + F على تحسين الخصائص الكهروحرارية. أخيرًا، أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن ZnO المختلط بواسطة Sn + F مادة واعدة في مجالات الإلكترونيات الشفافة والكهرباء الحرارية. يستحق هذا العمل أن يستمر من خلال دمج هذه المادة كعامل مساعد في مجال التحلل الضوئي للملوثات العضوية.

الكلمات الرئيسية: DFT, mBJ, ZnO, الخصائص الديناميكية الحرارية، الخصائص الكهروحرارية

Résumé

Ce travail se présente comme une étude théorique des propriétés de ZnO pur, dopé par les éléments C, Si, Ge et Sn appartenant groupe IVA (tableau périodique) à un taux de 6,25 % et codopé par Sn+C et Sn+F. Le calcul est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité avec l'approximation " Tran-Blaha modified Beckee-Johnson exchange potential " (mBJ) intégrée au code Wien 2k. Ce logiciel, nous permet de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux en question. Notons aussi que les propriétés thermoélectriques et thermodynamiques ont été déterminées respectivement par les logiciels Gibbs2 et Bolztrap2 intégrés à leurs tours au code Wien2k.

A travers cette étude, nous avons constaté que le matériau C: ZnO présente une transparence et une conductivité électrique plus élevée que Si: ZnO, Ge: ZnO et Sn: ZnO. En plus le codopage avec les deux éléments Sn et F fait améliorer d'avantage les propriétés thermoélectriques.

Enfinement les résultats obtenus, prouvent que ZnO codopé par Sn+F est matériau prometteur dans les domaines de l'électronique transparente et la thermoélectricité. Ce travail mérite d'être continué en intégrant ce matériau autant que catalyseur dans le domaine de la photodégradation des polluants de nature organique.

Mots clé : DFT, mBJ, ZnO, propriétés thermodynamiques, propriétés thermoélectriques,

Summary

This work is presented as a theoretical study of the properties of pure ZnO, doped by the elements C, Si, Ge and Sn belonging to group IVA (periodic table) with rate of 6.25% and Co-doped by Sn + C and Sn + F. The calculation is based on density functional theory with the " Tran-Blaha modified Beckee-Johnson exchange potential " (mBJ) approximation embedded in the Wien 2k code. This software allows us to determine the structural, electronic and optical properties of the materials. Note also that the thermoelectric and thermodynamic properties were determined respectively by the Gibbs2 and Bolztrap2 software integrated also into the Wien2k code.

Through this study, we found that the material C: ZnO has a transparency and a higher electrical conductivity than Si: ZnO, Ge: ZnO and Sn: ZnO. In addition, co-doping with the two elements Sn and F further improves the thermoelectric properties.

Finally, the results obtained prove that ZnO Co-doped by Sn + F is a promising material in the fields of transparent electronics and thermoelectricity. This work deserves to be continued by integrating this material as a catalyst in the field of the photodegradation of organic pollutants.

Keywords : DFT, Mbj, ZnO, thermodynamic properties, thermoelectric properties,